DIE GERINGSTE DICKE

VON

FLÜSSIGKEITSHÄUTCHEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT (II. SECTION)

DER

KGL. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

AM 20. JUNI 1896

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

KARL TOBIAS FISCHER

AUS NÜRNBERG.

MÜNCHEN.

KÖNIGL. HOF- UND UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON DR. C. WOLF & SOHN.

1897.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

§ 1. 2. Einleitung. Disposition der Arbeit 1. 2

I. Abschnitt (Referate). Seite 3—19.

§ 3. Plateau's Versuche mit Seifenblasen 3

§ 4. Sohncke's Versuche mit Ausbreitung von Öl auf Wasser . 3. 4

§ 5. Rayleigh's „ „ „ „ „ „ „ . 5

§ 6. Röntgen's „ „ „ „ „ „ „ . 6. 7

§ 7. Drude's Versuche mit Seifenblasen 7. 8

§ 8. Oberbeck's Versuche mit Ausbreitung von Öl auf Wasser . 9—11

§ 9. Reinold und Rücker's Versuche mit Seifenwasserlamellen vom Jahre 1877 . . . . . 11—13

§ 10. Reinold und Rücker's Versuche mit Seifenwasserlamellen vom Jahre 1881 . . . . . 13. 14

§ 11. Reinold und Rücker's Versuche mit Seifenwasserlamellen vom Jahre 1883 . . . . . 14—16

§ 12. Reinold und Rücker's Versuche mit Seifenwasserlamellen vom Jahre 1893 . . . . . 16—18

§ 13. Reinold und Rücker's Ansicht über die *Molekularwirkungssphäre* 18

§ 14. Versuche über *adsorbierte Gasschichten* 18. 19

§ 15. Übersichtstabelle zu §§ 1—13.

II. Abschnitt. Diskussion zu §§ 1—13. S. 20—24.

§ 16. Widersprüche in den Werten der Tabelle § 15 . . . 20—21

§ 17. Eine Ansicht zur Erklärung der Widersprüche . . . 22

§ 18. Plan von Versuchen zur Prüfung dieser Ansicht . . . 22—24

III. Abschnitt. Eigene Ausbreitungsversuche auf Quecksilber. S. 24—61.

§ 19. Vorbereitende Versuche . . . . . 24—27

a) Reinigung von Quecksilber.

b) „ der Schalen.

c) Verwendete Schalen und Glasschalen.

d) Glasfädchen für den Öltröpfchentransport.

Seite

§ 20. **Beschreibung der Versuche** . . . . . 27—33
a) Ziel der direkten Messungen.
b) Zweck der Versuche.
c) Sichtbarmachung dünner Ausbreitungsscheiben.
d) Kriterien für das Vorhandensein wirklicher Häutchen.
e) Verlauf eines ganzen Versuches.

§ 21. **Genauigkeit der Versuche** . . . . . 33—35
a) der Dichtebestimmung der Ausbreitungsflüssigkeit.
b) der Wägungen der Ausbreitungströpfchen.
c) der Scheibenhalbmesserbestimmung.
d) der berechneten Dicke d der Scheiben . . . . .

§ 22. **Zusammenstellung der Einzelbeobachtungen in Tabellen.**
a) Tabelle für Rüböl . . . . . 37—43
b) Bemerkungen für die Ausbreitung mit Olivenöl . . 44
Tabelle für Olivenöl . . . . . 45—52
c) Bemerkungen für die Ausbreitung mit Glycerinwasserlösung und verdünnter Schwefelsäure . . . . 53—55
d) Tabelle für Glycerin und Schwefelsäure . . . . 56—60

§ 23. **Resultate** 61

IV. Abschnitt. (S. 61—66.)

§ 24. **Schlussbemerkung,** im Anschluss an §§ 16, 17, 18. Lösung der Widersprüche in Tabelle § 15 . . . . . 62—65
a) Diskussion der *Sohncke*'schen Messungen; der Ausbreitungsvorgang auf Wasser von kleiner Oberfläche.
b) auf Wasser von sehr grosser Oberfläche.
c) Bedeutung der Zahlen von Rayleigh, Röntgen, Oberbeck
d) Bedeutung der Zahlen von Sohncke.
f) Stellung meiner eigenen Versuche zu c), d).

§ 25. **Beabsichtigte weitere Versuche** . . . . . 65—66

Die geringste Dicke
von
Flüssigkeitshäutchen.

§ 1. Es liegen zahlreiche Versuche vor, welche auf experimentellem Wege die geringste Dicke von Flüssigkeitshäutchen zu ermitteln versuchen, wie sie durch Seifenblasen oder durch Ausbreitung von Öl auf Wasser erhalten werden; besonderes Interesse verdienen alle diese Beobachtungen — abgesehen von dem Interesse, welches alle physikalischen *Grenzwerte* von vorneherein beanspruchen können — dadurch, dass einige Experimentatoren aus ihren Messungen Schlüsse auf die *Grösse der Molekularwirkungssphäre* gezogen haben d. h. auf die grösste Entfernung, in welcher zwei Moleküle gerade noch auf einander eine Wirkung ausüben.

Trotz der Wichtigkeit der in Frage stehenden Grösse ist in den experimentellen Ergebnissen sowohl, wie in der Deutung derselben nicht durchwegs eine befriedigende Übereinstimmung vorhanden, so dass weitere Versuche zur Klärung notwendig erscheinen dürften.

Mein hochverehrter Lehrer, Herr Professor Dr. Sohncke, machte mich auf diesen Sachverhalt aufmerksam und hat dadurch die folgende Arbeit veranlasst. Ich fühle mich ihm dafür zu grossem Danke verpflichtet.

§ 2. Den **Inhalt** der folgenden Studie bildet in ihrem ersten Teile ein kurzes Referat über die bisher angestellten Versuche, insbesondere über die angewandten Versuchsmethoden; der zweite Teil unterzieht die einzelnen Versuche einer kurzen Besprechung, und im dritten Teile werden neue eigene Experimente beschrieben, deren Aus-

führung mir die Betrachtung der früheren als zweckmässig erscheinen liess.

Als **Resultat** der Arbeit ergibt sich: durch Ausbreitung von Rüböl, Olivenöl, Glycerin-Wasserlösung und verdünnter Schwefelsäure auf reiner Quecksilberoberfläche können aus diesen Substanzen **Häutchen** gebildet werden, welche sicher zusammenhängend und uniform sind und deren **Dicke sicher weniger als 5 Milliontelmillimeter** (5 $\mu\mu$) beträgt, also weniger, als man aus bisherigen Versuchen schliessen durfte. Ferner wird versucht, eine Erklärung für die Abweichung der Resultate früherer Versuche zu geben.

Auf die Frage, inwiefern diese obere Grenze der geringsten Dicke eines Flüssigkeitshäutchens mit der Molekularwirkungssphäre in Zusammenhang stehe, soll in *diesem* Aufsatze nicht näher eingegangen werden, sondern erst in einer weiteren Arbeit nach Ausführung besonderer Versuche, welche mir zur sachlichen Erörterung der Frage notwendig zu sein scheinen. Nach der Annahme verschiedener Physiker[1]) wäre der *Radius der molekularen Wirkungssphäre* (ρ) einer Flüssigkeit *kleiner* als die *Hälfte der geringsten Dicke* eines aus ihr gebildeten Häutchens, somit nach meinen Versuchen kleiner als 2,5 $\mu\mu$; allein es ist nach Ansicht anderer[2]), welche die vorsichtigere ist und welche ich für die richtigere halte, diese Annahme durch bisherige Versuche noch nicht genügend gestützt.

[1]) Plateau, Poggend. Ann. **114**, pag. 604 ff. 1861. — Quincke, Poggend. Ann. **137**, pag. 402 f. 1869. — Sohncke, Sitzungsber. der math.-physikal. Klasse der k. bayer. Akad. der Wiss. 1890. Bd. **20**, Heft 1. und Wied. Ann. **40**, pag. 345. 1890. — Drude, Wied. Ann. **43**, pag. 158 ff. 1891, insbes. pag. 176.

[2]) A. W. Rücker: „On the Range of Molecular Forces", Journal Chemical Soc. of London **53**, pag. 222—262, März 1888, insbes. pag. 239 bis 241. — Lord Rayleigh, Phil. Magazine **30**, pag. 475. 1890. — A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Wied. Ann. **44**, pag. 778 f. 1891. — A. Oberbeck, Wied. Ann. **49**, pag. 366—381, 1893.

I. Abschnitt.

Referate.

§ 3. **Plateau**[1]) ist wohl einer der ersten gewesen (1861), welche die Dicke eines sehr *dünnen Flüssigkeitshäutchens* für eine besonders interessante Grösse hielten mit Rücksicht auf den Radius ρ der Molekularwirkungssphäre: er hatte eine *Seifenblase* an ein Manometer angeschlossen und beobachtete, wie sich der Druck im Innern mit der Dicke der Blase änderte; er bemerkte während dreier Tage *keine Änderung* des Druckes, *solange* die Seifenblase noch das Blassgelb erster Ordnung der Newton'schen Farbenringe zeigte, und schloss auf die dabei vorhandene Dicke d der Seifenhaut aus der Newton'schen Interferenzfarbe und dem Brechungsquotienten 1,377 der Seifenlösung. Er fand für

$$d = 0{,}000\,1135 \text{ mm} = 113{,}5 \text{ } \mu\mu$$

Dementsprechend nahm er $\rho < 56{,}7$ $\mu\mu$ an.

§ 4. **L. Sohncke**[2]) benützt in seiner — am 1. März 1890 der bayer. Akademie der Wissenschaften vorgelegten — Arbeit über „die schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Öltropfens" die Ausbreitung von Öl auf Wasser, um dünne Ölhäutchen zu erhalten: „In dem Augenblick, wo man das am Ende eines Drahtes hängende sehr kleine Öltröpfchen mit einer reinen Wasseroberfläche in Berührung bringt, beginnt das Öl mit rapider Geschwindigkeit sich zu einer zusammenhängenden, kreisscheibenförmigen Haut auszubreiten... Innerhalb eines kleinen Bruchteils einer Sekunde ist die Scheibe fast farblos, nämlich gleichmässig bläulich grau geworden und zerfällt sofort in sehr viele, sehr kleine Tröpfchen oder Scheibchen, welche noch eine kurze Zeit lang die zentrifugale Bewegung beibehalten."

---

[1]) Plateau (l. c.) Poggend. Ann. **114**, pag. 604–608, 1861, insbes. pag. 606; Statique des liquides soumis aux seules forces moleculaires, Paris 1873. Tome I. pag. 210 f.

[2]) Sohncke (l. c.) Wied. Ann. **40**, pag. 345 ff. 1890.

Von den im Laufe der Ausbreitung auftretenden Scheibendurchmessern sucht Sohncke jenen zu ermitteln, welchen die Scheibe im Momente besitzt, wo sie „ihrer ganzen Ausdehnung nach gleichmässig bläulich grau gefärbt ist und in allen möglichen Entfernungen vom Zentrum merklich gleichzeitig zerfällt". Das Merkmal dieses Momentes enthält gleichzeitig die Anzeichen dafür, dass die Dicke der Scheibe an allen Stellen die gleiche ist. Um die störende zu heftige Schnelligkeit der Ausbreitung zu vermeiden, wird eine zweckmässige Grösse für die benützten Wasserschalen gewählt.

Die *Dicke* der Ölscheiben ist unmittelbar als Höhe eines sehr niedrigen Zylinders berechenbar, wenn ihre Durchmesser und ihre Volumina bekannt sind. Das Volumen einer Scheibe wird durch das Gewicht des ausgebreiteten Öltröpfchens und das spezifische Gewicht des Öles bestimmt, und zwar wird ersteres dadurch gefunden, dass das mit Öl versehene Drähtchen vor und nach dem Versuche gewogen wird. Der Scheibendurchmesser wird auf einem auf dem Boden der Schale im Wasser liegenden Masstabe aus Porzellan abgelesen.

Es werden *Olivenöl* und *Rüböl* untersucht; die Gewichte der verwendeten Ölmengen variieren zwischen 0,3 und 1,3 mgr, die Scheibendurchmesser zwischen 40 und 170 mm. Die Abweichungen der für Olivenöl aus 14, für Rüböl aus 10 Versuchen ermittelten Dicken sind ziemlich erheblich und haben ihren Grund in dem trotz aller Vorsichtsmassregeln raschen Verlauf der Ausbreitung und in der Unmöglichkeit, den Durchmesser genau zu bestimmen. Das Resultat ist:

Dicke der Olivenölscheiben $(111{,}5 \pm 7{,}04)$ $\mu\mu$ (14 Vers.)
Dicke der Rübölscheiben $(93{,}6 \pm 6{,}82)$ $\mu\mu$ (10 Vers.).

Als Grösse des *Radius* ρ *der Molekularwirkungssphäre* wird der *halbe* Wert dieser *Dicken* angenommen, oder vielmehr es wird die *halbe Dicke als* **untere** *Grenze* von ρ angenommen, da Sohncke die Scheibendurchmesser infolge der zentrifugalen Bewegung für zu gross gemessen hält.

§ 5. Lord Rayleigh[1]) reichte im März 1890 der Royal Society of London eine Abhandlung „Measurements of the Amount of Oil necessary in order to check the Motions of Camphor upon Water“ ein, welche an die Erscheinung anknüpft, dass kleine Kampferstückchen, auf eine *reine* Wasserfläche gebracht, in äusserst lebhafte, unregelmässige Bewegung geraten; diese Bewegung wird sehr gehemmt, sobald nur Spuren von Öl der Wasserfläche mitgeteilt werden und wird durch ziemlich geringe Mengen völlig zum Stillstand gebracht.

Rayleigh misst die Dicke von „Ölhäutchen“ – oil-films –, welche die Bewegung des Kampfers sichtbar hindern und von solchen, welche sie völlig auslöschen. Es wird zu diesem Zwecke in einer flachen, runden Blechschale eine Wasseroberfläche von 84 cm Durchmesser hergestellt, und auf diese mit Hülfe eines Platindrähtchens eine gewogene *Olivenöl*menge aufgebracht; dieses Öltröpfchen breitet sich dann auf der Wasserfläche zu einem „Fetthäutchen“ aus, dessen Dicke, wie bei Sohncke, aus dem Volumen und dem Durchmesser der „Scheibe“ ermittelt wird. Als Durchmesser wird jener der Blechwanne genommen. Es sind 0,40 mgr Öl, welche eine berechnete Häutchendicke von 0,81 $\mu\mu$ liefern, noch nicht im stande, eine deutliche Wirkung hervorzubringen. Die Dicke eines „oil-film“, welches aus 0,81 mgr Öl entsteht und die Bewegung der an verschiedenen Stellen der Wasserfläche aufgebrachten Kampferstücke völlig unterdrückt, beträgt

$$1{,}6 \times 10^{-6}\ \text{mm} = 1{,}6\ \mu\mu.$$

Rayleigh meint „the thickness of the oil-films is much below the range of the forces of cohesion“, und stützt diese Meinung dadurch, dass er - aus der Steighöhe zwischen nahen Glasplatten — die Spannung einer mit einem solchen „Ölhäutchen“ bedeckten Oberfläche als ver-

[1]) Rayleigh, Nature **42**, pag. 43 f. 1890, abgedruckt in „Populäre Vorträge und Reden“ von Sir William Thomson. I. Band S. 58 ff. Berlin 1891.

schieden erweist von jener, welche man durch Addition der Spannungen einer Wasser-Öloberfläche und einer Öl-Luftoberfläche erhält.

§ 6. W. C. Röntgen [1]) geht bei seinen Versuchen „Über die Dicke von kohärenten Ölschichten auf der Oberfläche des Wassers“ von folgender Erscheinung aus: „Stellt man einen Trichter mittlerer Grösse mit nicht zu engem Halse dicht über reinem Wasser auf, den engen Teil nach unten, und legt man in den Trichter einen recht lockeren Wattebausch, der mit Äthyläther getränkt ist, hinein — Abänderung eines Versuches von van der Mensbrügge —, so sieht man unter der Öffnung des Trichters eine kleine Vertiefung, von welcher aus sich *concentrische Wellen* ausbreiten“. Bringt man dann eine Spur Fett oder Öl auf das Wasser, so verschwinden die Wellen; es bildet sich ein *scharf begrenzter Kreis*, der ganz in der Mitte vertieft ist, im übrigen aber etwas höher liegt als die übrige Wasserfläche. Je nach der Quantität der aufgebrachten Ölmenge *ändert sich der Radius* des Kreises, und unter Umständen kommt der *Kreis* ganz *zum Verschwinden*.

Die Thatsache, dass der Kreis — bei gleichmässig feuchtgehaltenem Wattebausch! — durch die Ausbreitung grösserer Ölmengen sich verkleinert, wird experimentell erhärtet. Die *Konstanz des jeweils auftretenden Kreises* benützt Röntgen als Merkmal dafür, dass an den verschiedenen Stellen „die Ölschicht kohärent und gleichmässig verteilt sei“.

Quantitative Versuche werden mit *Klauenfett* in der Weise angestellt, dass auf sorgfältig gereinigte, in Blechwannen hergestellte Wasseroberflächen von 900 qcm, 1800 qcm und 10000 qcm Inhalt eine jeweils an einem Platindrähtchen abgewogene Ölmenge aufgebracht wird. War dafür gesorgt „dass in dem Wattebausch weder zu wenig noch übermässig viel Äther vorhanden war“, so ergab sich als Dicke der

[1]) Röntgen, Wied. Ann. **41**, pag. 321–329. 1890.

Ölschicht, welche den Kreis gerade zum Verschwinden brachte,

$$1{,}8 \times 10^{-6}\,\text{mm} = 1{,}8\ \mu\mu.$$

Die geringste Dicke, welche eine durch die Ätherprobe noch „als kohärent sich erweisende, dünne Schicht" besitzen kann, wurde durch Verwendung von 0,5 mgr Öl zu

$$0{,}5 \times 10^{-6}\,\text{mm} = 0{,}6\ \mu\mu$$

gefunden. Das Merkmal für die Kohärenz ist dabei der an verschiedenen Stellen auftretende Kreis mit konstantem Durchmesser.

Röntgen glaubt, es könnten sich noch wesentlich dünnere Schichten, als die durch die Ätherprobe nachweisbare, auf dem Wasser bilden, weil im Augenblicke, wo ein kleines Öltröpfchen auf das Wasser gebracht wird, Staubteilchen, die auf der Oberfläche des Wassers schwimmen, in einer von der berührten Stelle ausgehenden radialen Richtung verschoben werden. Da indes für dünnere Schichten ein Beweismittel für die Kohärenz der „Ölschicht" fehlt, so wird die Frage offen gelassen.

§ 7. P. Drude[1]) untersucht in seiner Abhandlung „Über die Grösse der Wirkungssphäre der Molekularkräfte und die Konstitution von Lamellen der Plateau'schen Glycerin-Seifenlösung" Lamellen, die aus Terquem'scher (Lamelle I) und Plateau'scher (Lamelle II) Seifenlösung und aus Plateau'scher Lösung, welcher etwas Glaubersalz zugefügt ist (Lamelle III), hergestellt sind. Die Dicke der Lamellen ist gering, etwa 200 $\mu\mu$ bis herab zu jener, wo im reflektierten Lichte die Newton'schen Farben verschwunden sind und die Lamellen „schwarz" erscheinen.

Die thatsächlichen Ergebnisse der Arbeit sind folgende:

1. Die *Oberflächenspannung* einer solchen Lamelle, die an verschiedenen Stellen verschieden dick ist, ändert sich von sehr dicken d. h. im reflektierten Lichte weiss erscheinen-

[1]) Drude, Wied. Ann. **43**, pag. 158—176. 1891.

den Stellen bis zu den schwarzen Stellen hin, um jedenfalls weniger als $^1/_2$ %. Es wird dies durch Messung des Krümmungsradius der verschiedenen Stellen, welcher mit Hülfe von Spiegelung bestimmt wird, konstatiert.

2. Der *Brechungsquotient* der farbigen Teile ist 1,43, jener der schwarzen Teile 1,42, also um eine Einheit der zweiten Dezimale kleiner.

Der Brechungsquotient n_1 der *farbigen Teile* wird aus dem Polarisationswinkel φ ($\operatorname{tg}\varphi = n_1$) bestimmt; der Polarisationswinkel wird mit Hülfe eines Spektrometers mit polarisierendem und analysierendem Nikol gemessen unter Anwendung von Sonnenlicht. Der Brechungsquotient des *schwarzen Teiles* wird, da die direkte Bestimmung durch Beobachtung des Polarisationswinkels nicht möglich ist, mit Zuhülfenahme von Rechnung gefunden: es lässt sich nämlich aus dem relativen Amplitudenverhältnis des senkrecht zur Einfallsebene polarisierten reflektierten Lichtes gegen das in derselben polarisierte der fragliche Brechungsquotient ermitteln, wenn der Einfallswinkel sich nur wenig vom Polarisationswinkel unterscheidet.

3. Wird einerseits aus dem *relativen Amplitudenverhältnis* und andererseits aus der *relativen Phasenverzögerung* die Dicke der schwarzen Stellen gerechnet; die relative Phasenverzögerung wird mit Hülfe eines für Fernrohrbeobachtung eingerichteten Babinet'schen Compensators gemessen. Die Zahlen, welche sich aus diesen beiden Grössen für die Lamellendicke ableiten lassen, stimmen auf 5% überein.

Bezüglich der Grundlage und Durchführung der Rechnung muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Es ergeben sich die Dickenwerte:

Lamelle I: $18{,}8 \times 10^{-6}$ mm $= 18{,}8$ μμ
„ II: $16{,}9 \times 10^{-6}$ mm $= 16{,}9$ μμ
„ III: $16{,}3 \times 10^{-6}$ mm $= 16{,}3$ μμ

Als *Radius* der *Molekularwirkungssphäre* wird der *halbe* Wert dieser Dicken angenommen.

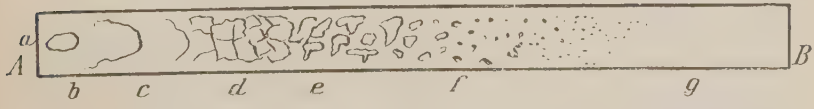
§ 8. **A. Oberbeck**[1]) — „Über die Eigenschaften dünner Ölschichten auf einer Wasseroberfläche“ — stellt neben anderen auch auf *sehr grosser* Wasserfläche Ausbreitungsversuche an, nämlich auf dem *Meere*; er giesst Flaschen mit bekanntem Ölinhalt aus und schätzt die Fläche, in welche sich dieses Öl nach einiger Zeit ausgebreitet hat, durch Vergleich mit einer gemessenen Standlinie von 250 m Länge, gebildet von Tonnen, welche als Tiefwassermarkzeichen verankert sind; das Merkmal dafür, ob ein Flächenstück mit Öl bedeckt ist, liegt in dem Verschwinden *der kleinen Wellen, wie sie ein mässiger Wind hervorruft,* und ist scharf erkennbar an der verschiedenartigen Reflexion, welche das reine und das ölbedeckte Wasser liefern. Das Resultat dieser Beobachtungen war, dass eine „Ölschicht“ von rund

$$50 \times 10^{-6}\ \text{mm} = 50\ \mu\mu$$

Dicke genügt, um die Wasserfläche des Meeres *gegen solche kleine Wellen zu schützen.*

Interessant ist der Ausbreitungsversuch, den Oberbeck in einer bis zum Rand gefüllten Wellenrinne von 2 Meter Länge, 10 cm Höhe und 10 cm Breite anstellt: bringt man auf die Wasseroberfläche am Ende der in A etwas höher gestellten Rinne einen Tropfen Öl von 1 mgr, so beginnt am tiefer gestellten Ende B der Rinne das Wasser überzuströmen, und es zeigt sich nach einiger Zeit folgendes Bild:

Fig. 1.



„In a ist der ursprüngliche, langsam an Menge abnehmende Tropfen; in b zeigt die Ölschicht die glänzenden Farben dünner Blättchen, und in c ist die Oberfläche ziemlich gleichmässig hellgrau gefärbt. Diese homogene Schicht löst

[1]) Oberbeck, Wied. Ann. **49**, pag. 366—381. 1893.

sich bei d in ein Netzwerk sichtbarer Fäden auf, während jedenfalls die Zwischenräume durch dünne, *unsichtbare* Schichten ausgefüllt sind. In e zerfallen die Zweige des Netzes in eigentümliche, in fortwährender Veränderung befindliche Figuren, die schliesslich zu kleinen Tropfen sich umgestalten. Letztere haben in f nur noch Durchmesser von ausserordentlicher Kleinheit, so dass sie nur bei günstiger Beleuchtung als kleine Sternchen erkennbar sind. In g ist das dort sicher vorhandene Öl unsichtbar. Diese Verteilung dauert nur kurze Zeit. Sobald die Strömung in B aufhört, verbreiten sich grössere Ölmengen auch in die entfernteren Teile der Rinne".

Um quantitative Versuche in kleinerem Masstabe anzustellen, lässt Oberbeck auf der *Wasseroberfläche eines gefüllten Trichters* mit einem grössten Durchmesser von 20 cm sich *Öl* ausbreiten; der Trichter ist zum Zwecke der Herstellung einer möglichst reinen Wasseroberfläche genommen und wird *von unten* mit Wasser gefüllt [1]); die Menge des ausgebreiteten Öles wird dadurch gefunden, dass die Gewichtsverminderung eines auf einem Glasplättchen liegenden Öltropfens bestimmt wird, welche durch 30 bis 40 malige Entnahme eines Ausbreitungströpfchens eintritt. Dieses Ausbreitungströpfchen wird durch Eintauchen eines 0,07 mm dicken Platindrahtes aufgenommen; die Einzelmengen rechnen sich hiernach zu 0,009 mgr als Mittelwert zwischen 0,01 und 0,007. Für jeden Versuch werden *mehrere* solche Tröpfchen *successive* auf die Wasseroberfläche gebracht. Das *Kriterium* für eine bestimmte mit verschiedenen Ölen hergestellte *Schichtdicke* ist der Einfluss eines gegen die Wasseroberfläche gerichteten *Luftstromes;* zur Erleichterung der Beobachtung werden auf die reine Wasserfläche Schwefelblumen gebracht, welche die durch den Luftstrom hervorgerufene Strömung erkennen lassen. Während in der reinen Oberfläche leicht Wirbelbewegungen durch den Luftstrom hervorgebracht werden, ist die mit Öl bedeckte

[1]) Röntgen, Verfahren zur Herstellung reiner Wasser- und Quecksilberoberflächen, Wied. Ann. **46**, pag. 151—157. 1892.

Fläche gegen den Angriff des Luftstromes geschützt. Es wurden *Rüböl, Olivenöl, Mohnöl, Leberthran, Mandelöl, Ricinus-* und *Leinöl* für die Versuche benutzt und ohne wesentlichen Unterschied für diese Öle als durchschnittliche Dicke einer überall gleichmässigen Ölschicht, welche gegen einen mässigen, bestimmten Luftstrom schützt,

$$2 \times 10^{-6}\,\text{mm} = 2\,\mu\mu$$

gefunden. Die Dicke einer Ölschicht, welche zur schliesslichen Bildung von Sternchen — Abteilung f der Fig. 1 — Anlass gibt, beträgt

$$18 \times 10^{-6}\,\text{mm} = 18\,\mu\mu.$$

Wird dieser Wert überschritten, so verteilt sich das Öl nicht mehr gleichmässig über die Oberfläche.

Ein Schluss auf die *Molekularwirkungssphäre* wird nicht für zulässig erachtet: „Die dünnsten Ölschichten sind nicht mehr als eine über das Wasser ausgebreitete Menge, sondern als eine Lösung derselben an der Wasserfläche aufzufassen".

§ 9. Weitaus am eingehendsten haben sich **A. W. Reinold** und **A. W. Rücker** mit der Frage nach dem Grenzwerte der Dicke von Flüssigkeitslamellen beschäftigt und zwar mit solchen, welche aus *Seifenlösung* hergestellt werden können. Die erste Arbeit erschien 1877; 1881, 1883 und 1893 erschienen weitere, eine gründlicher wie die andere, und noch wird in der letzten Arbeit die Untersuchung nicht abgeschlossen, sondern es werden weitere Experimente in Aussicht gestellt.

In der ersten Arbeit[1]) — „The Thickness of Soap Films" — suchen die Autoren die Dicke von Seifenwasserhäutchen durch die Messung des elektrischen Widerstandes einer cylindrischen Lamelle zu ermitteln; die Seifenlösung — im wesentlichen Plateau's[2]) Liquide glycerique — ist aus einem Teil ölsaurem Natron in 40 Teilen

[1]) A. W. Rücker, Nature **16**, pag. 332—334, Aug. 1877. Proc. Roy. Soc. London **26**, Nr. 182, pag. 334—345. 1877. — Poggend. Beiblätter **1**. pag. 684 f. 1877.

[2]) Plateau, Pogg. Ann. **114**, pag. 600. 1861.

Wasser, dem zur *Erhöhung der Leitfähigkeit* auf je 100 Teile drei Teile *Kalisalpeter zugesetzt waren*, und durch Vermischen von drei Volumteilen dieser Flüssigkeit mit 2,2 Volumteilen Price'schen Glycerins hergestellt. Die cylindrischen Lamellen waren zwischen zwei etwa 33,5 mm weiten Platinringen von gleicher Grösse, die in einer Entfernung von etwa 30 mm vertikal über einander standen, erzeugt. Sie befanden sich im Innern eines Glascylinders von 16 cm Höhe, der oben mit einem Ebonitdeckel verschlossen war, und konnten von aussen hervorgebracht werden, ohne dass man diesen Glascylinder zu öffnen brauchte. Die Widerstandsbestimmung geschah mit Hülfe der Wheatstone'schen Brücke und mit Anwendung von Gleichstrom, dessen Richtung öfters umgekehrt wurde, um den Einfluss der Polarisation zu beseitigen; der Widerstand des ganzen lamellaren Cylinders war von der Grössenordnung 10^6 Ohm. Zum Teil zeigte jeder Cylinder *farbige Newton'sche Ringe*, zum Teil das Schwarz erster Ordnung. Um die Dicke des schwarzen, ebenfalls cylindrisch angenommenen Gebietes zu finden, wurde der Widerstand des ganzen Cylinders gemessen und jener der farbigen Partien gerechnet aus dem Umfang, der Breite — mit Kathetometer ermittelt — und der Dicke der einzelnen Farbenringe; ihre Dicke wurde aus der Interferenzfarbe erschlossen. Als *Leitfähigkeit* wurde die der *massiven Flüssigkeit* in Rechnung gebracht. Aus der Differenz dieser beiden Widerstände ergab sich jener des schwarzen Gebietes und hieraus mit Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes die Dicke. Dass die Gleichsetzung der Leitfähigkeit der massiven Flüssigkeit mit jener von dünnen Häutchen eine Hypothese enthält, sind sich die Verfasser wohl bewusst: „*The*[1]) *surface of a liquid differs in its physical properties from the interior, and there is no guarantee that the specific electrical resistance of the liquid in mass is the same as that of a very thin film skimmed of its surface*".

[1]) Nature (l. c.) pag. 331.

Bereits in dieser Arbeit heben Reinold und Rücker die *merkwürdige Thatsache* hervor, die in allen folgenden Arbeiten regelmässig wieder auftritt, dass an den Stellen, wo sich an das schwarze Gebiet das farbige anschliesst, eine *Unstetigkeit in der Dicke* vorhanden zu sein scheint, indem sich ohne Zwischenfarben an schwarze Teile für das Auge direkt jene anschliessen,[1]) welche bereits das Weiss 1. Ord. — entsprechend einer Dicke von ca. 97 μμ — zeigen; in einigen Fällen war für kurze Zeit die anstossende Farbe vom Weiss 1. Ord. verschieden.

Das *Resultat* der Arbeit ist:

„1. Die Variationen in der Dicke des schwarzen Teiles der Lamellen sind nur ein kleiner Bruchteil dieser Dicke,

2. die *Dicke* ist unabhängig von der *Breite* der *schwarzen* Ringe,

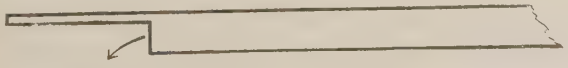
3. sie ist auch unabhängig von der Dicke des Teiles der Lamelle, welcher dem blossen Auge in unmittelbarem Kontakt mit ihnen zu stehen scheint;

4. unter Zulassung der (auf vor. Seite) genannten Annahme für die Leitfähigkeit berechnet sich die Dicke der schwarzen Lamellenteile zu

$$12 \times 10^{-6} \text{ mm} = 12 \text{ μμ}.\text{“}$$

§ 10. In der im Jahre 1881 veröffentlichten Arbeit[2]) prüfen **Reinold** und **Rücker**, dass diese Annahme zulässig ist für Dicken bis herab zu 374 μμ; die *Versuchsanordnung* ist *ähnlich*, wie in der letzten Untersuchung; es wird nur der Strom zur Lamelle nicht mehr vermittelst der Platinringe,

[1]) Nature (l. c.) pag. 332 ist der Querschnitt eines Häutchens direkt so gezeichnet:



Unstetigkeitsstelle.

[2]) Reinold u. Rücker, Philos. Transact. Roy. Soc. London Part 2. pag. 447—489. 1881; — Referat darüber: Proceed. Roy. Soc. London **31**, pag. 524 f. 1881, und Wied. Beiblätter **5**, pag. 526. 1881 und **6**, pag. 30. 1882.

sondern durch zwei horizontal stehende vergoldete Nadeln zugeleitet, welche seitlich in die cylindrischen Häutchen in zwei Punkten einer Erzeugenden eingeführt sind, und die Widerstandsmessung mit der Wheatstone'schen Brücke wird durch eine andere ersetzt: es wird nämlich aus 9 Leclanché-Elementen, der Seifenlamelle und einem regulierbaren Widerstand von ca. 10^6 Ohm *ein Stromkreis* gebildet und ein Thomson'sches Quadranten-Elektrometer einmal an die beiden Goldnadeln und einmal an die Enden des Rheostaten angelegt; aus der Grösse der beiden dadurch auftretenden Ausschläge ergibt sich sofort der Widerstand. Ferner sind feinere Vorrichtungen getroffen, um *Temperatur* und *Feuchtigkeitszustand der Luft* im Glascylinder regeln zu können, da eine Änderung dieser beiden Faktoren für die Häutchen von Belang ist — „produce great variations in the composition of films" —; in der Regel war die Luft mit dem Dampf der Seifenlösung gesättigt. Die *früheren Beobachtungen bestätigen sich* auch unter diesen exakteren Versuchsmassregeln.

§ 11. Da indes auch diese Arbeit die aus den elektrischen Messungen abgeleiteten Werte nicht als einwandsfrei zu bezeichnen erlaubt, so folgt 1883 eine weitere, sehr gründliche Untersuchung:[1]) „The Limiting Thickness of Liquid Films" in welcher die Dickenmessung der schwarzen Partien der Seifenwasserlamellen gleichzeitig nach *zwei getrennten Methoden* vorgenommen wird und zwar nach der *bereits angewandten elektrischen* und nach einer *neuen*, einer *optischen Methode:* mittelst ersterer messen Reinold und Rücker, wie früher, den Widerstand einer cylindrischen Haut, welche sie zwischen zwei Platinringen erzeugen, dadurch, dass sie an zwei in einer Erzeugenden liegenden Punkten der Lamelle einerseits und an den Enden eines im selben Stromkreis befindlichen Widerstandes andererseits die Potentialdifferenz be-

[1]) Reinold u. Rücker, Philos. Transact. Roy. Soc. London **174**, part II, pag. 645—662. 1883; — Referat: Proceed. Roy. Soc. London **35**, pag. 149—151. 1883 und Wied. Beiblätter **7**, pag. 749—751. 1883.

stimmen; die Rechnung *setzt wieder* Permanenz der Leitfähigkeit auch für sehr dünne Häutchen *voraus*. Um auf *optischem* Wege die Dicke zu erforschen, lassen die Autoren die beiden Strahlen eines *Jamin'schen Interferenzrefraktors* mit 18 mm. Plattendicke durch zwei Röhren gehen, in deren jeder sich eine grosse Anzahl — ca. 100 Stück — von ebenen Seifenlamellen befindet, welche im reflektierten Licht schwarz erscheinen. Mit Hilfe einer in jeder Röhre befindlichen Stahlnadel und eines Magneten konnte nacheinander in den beiden Röhren eine bekannte Anzahl — zwischen 20 und 100 — von Lamellen zerrissen und aus der Verschiebung der Interferenzstreifen die Dicke gerechnet werden; *vorausgesetzt* ist hierbei, dass der Brechungsquotient der massiven Flüssigkeit derselbe bleibt auch für sehr dünne Lamellen.

Zur Bildung der Lamellen wurden *zwei Seifenlösungen* verwendet, die glycerinhaltige (I) bereits früher benützte und eine glycerinfreie (II) bestehend aus 1,44 gr. ölsaurem Natron in 100 gr. Wasser; in beiden Fällen war Kalisalpeter zugesetzt, um die Leitfähigkeit zu erhöhen, im letzteren Fall 2,88 gr.

Es ergaben sich als mittlere Werte für die Dicke der schwarzen Partien:

	Plateau'sche Lösung 3% Kalisalpeter		Glycerinfreie Lösung 2,88% Kalisalpeter	
	Electr. Meth.	Opt. Meth.	Electr. Meth.	Opt. Meth.
	11,9 μμ	10,7 μμ	11,7 μμ	12,1 μμ
Wahrsch. Fehler	± 0,2	± 0,6	± 1,4	± 0,8
	(5 Versuche)	(7 Vers.)	(13 Vers.)	(9 Vers.)

Abermals zeigt sich mit voller Regelmässigkeit eine *Unstetigkeit in der Dicke an der Grenze zwischen den schwarzen und gefärbten Partien.*

Die Einzelwerte der *elektrischen* Messungen *wichen* in ein paar Fällen ziemlich erheblich *von einander* und *von den op-*

tisch gefundenen ab, einmal standen sogar die Werte 7,82 μμ (elektr.) und 13,2 μμ (optisch) einander gegenüber.

§ 12. Infolgedessen stellten **Reinold und Rücker** von neuem Untersuchungen an, welche prüfen sollten, ob nicht bei *verschiedener Zusammensetzung der Seifenlösung* grössere Differenzen in den nach der optischen und nach der elektrischen Methode gefundenen Werten auftreten würden; die Resultate sind in der im Jahre 1893 erschienenen jüngsten Arbeit[1]): „On the Thickness and Electrical Resistance of Thin Liquid Films“ mitgeteilt.

Die Seifenlösungen wurden insoferne abgeändert, als der *Salpeterzusatz*, welcher bisher konstant 3% betrug, *vermindert* wurde bis zu 0%, als ferner statt Salpeter Glaubersalz — im Maximum 1% — verwendet und der Seifengehalt variiert wurde. Die Bestimmung der Dicke der Seifenlamellen erfolgte nach den in der 83er Arbeit angewandten Methoden und wiederum sowohl auf *optischem* als auf *elektrischem* Wege. Aus den interessanten, ausserordentlich zahlreichen und vielseitigen Versuchen seien hier nur folgende *Hauptergebnisse* mitgeteilt:

a) für *salzhaltige* Seifenlösungen *stimmen die nach beiden Methoden erschlossenen Dickenwerte überein* und folglich dürften für sie Leitfähigkeit und Brechungsquotient auch bis herab zu den kleinen Dicken, welchen das Schwarz 1. Ord. entspricht, als konstant betrachtet werden.

b) Die *Verminderung des Salzzusatzes* ruft eine *Vergrösserung der Dickenwerte* und auch eine stetig wachsende Abweichung der aus der optischen und elektrischen Methode gewonnenen Zahlen hervor; für eine *salzfreie* Lösung ist der Unterschied am erheblichsten; die elektrischen Messungen führen zu Dicken bis zu 184 μμ, während die

[1]) Reinold u. Rücker, Philos. Transact. Roy. Soc. London **184** A, pag. 505—529. 1893; — Referate: Proc. Roy. Soc. London **53**, pag. 394 bis 398, 1893, — Rep. Brit. Assoc. Edinb. pag. 639. 1892, — Wied. Beiblätter **18**, pag. 217. 1894.

optisch ermittelten Werte nur bis zu 22,1 μμ ansteigen; die optisch ermittelten werden mit Bezugnahme auf Drude's[1]) Arbeit als richtig und ein für allemal gültig angesehen.[2]) Als einwandfreier Wert für die Dicke von Seifenlamellen, die aus *salpeterhaltiger* (3%) *Plateau'scher Seifenlösung* hergestellt sind und im reflektierten Lichte schwarz erscheinen, wäre sonach

$$12 \times 10^{-6} \text{ mm} = 12 \text{ μμ},$$

als entsprechender Wert für *salzfreie* Lösung

$$22{,}1 \times 10^{-6} \text{ mm} = 22{,}1 \text{ μμ}$$

anzusehen. Die *elektrisch* erschlossene *Dicke* von 184 μμ dagegen kann der Wirklichkeit *unmöglich* entsprechen, da eine Lamelle von *solcher* Dicke nicht mehr *schwarz* erscheinen kann.

c) Die Aenderung der Leitfähigkeit kann *nicht* verursacht sein:

1) durch mässige Veränderung (3°—5° C.) der Temperatur,

2) durch Absorption oder Verdampfung von Wasser, oder

3) durch den Durchgang des Stromes oder

4) durch den Kohlensäuregehalt der Luft

und bleibt in einer Sauerstoff-Atmosphäre ungeändert.

d) Die Leitfähigkeit kann also für *sehr dünne* Lamellen aus *salzfreier* Lösung *nicht* mehr *dieselbe* sein, *wie* für die *massive* Flüssigkeit, und zwar nimmt die Leitfähigkeit um so mehr zu, je dünner die Haut wird, indes ist sie nicht allein von der Dicke abhängig, sondern noch von anderen erst noch zu ermittelnden Faktoren.

Um die wahren Gründe für diese Aenderung der Leitfähigkeit von salzfreien dünnen Seifenlamellen zu erforschen,

---

[1]) Drude (l. c.) Wied. Ann. **43**, pag. 169. 1891.

[2]) l. c. pag. 510: „we certainly think that the differences of thickness indicated by the optical method of measurement may be relied upon as being not merely apparent but real, and we shall, hereafter treat this point as established."

stellen Reinold und Rücker neue Versuche mit einem eigens für diese Zwecke gebauten Apparat in Aussicht.

§ 13. Die Frage nach dem Zusammenhange der **Molekularwirkungssphäre** mit der geringstmöglichen Dicke von Seifenlamellen, wie sie die Verfasser in ihren umfassenden Arbeiten studiert haben, wird in keiner der vier hier angeführten Abhandlungen erörtert; dagegen findet sich in einem besonderen längeren Aufsatze:[1]) „On the Range of Molecular Forces" und in einer kurzen Mitteilung:[2]) „Über den Radius der Molekularwirkungssphäre" in Wiedemanns Annalen die Äusserung, dass der Radius der molekularen Wirkungssphäre **sicher grösser** sei, als die oben angeführten Dickenwerte und wahrscheinlich mit jenen Dicken in direkter Beziehung stehe, welche den raschen Übergang an den Dickensprüngen zwischen den schwarzen und den anstossenden farbigen Teilen vermitteln.[3]) [4])

§ 14. In einem gewissen Zusammenhange mit meinem Thema stehen die Untersuchungen von Bunsen,[5]) Warburg und Ihmori,[6]) Pfeiffer,[7]) Kayser[8]) und anderen, welche sich

[1]) A. W. Rücker (l. c.) Journal of the Chemical Soc. of London **53**, pag. 222—262. März 1888.

[2]) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Wiedem. Annal. **44**, pag. 778 ff. 1891.

[3]) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Philos. Transact. of Roy. Soc. Lond. (**177**, 2, pag. 627—684. 1886.) „On the relation between the thickness and the surface tension of liquid films."

[4]) Es sind diese „Unstetigkeitsstellen" jederzeit mit blossem Auge an einer beliebigen Seifenblase wahrzunehmen, welche schwarze Flecke zeigt; stets sind die schwarzen Flecke scharf gerändert.

[5]) Bunsen Wied. Ann. **20**, pag. 543—560. 1883; **24**, pag. 320—347. 1885; **29**, pag. 161—165. 1886.

[6]) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. **27**, pag. 481—507. 1886. — Ihmori. Wied. Ann. **31**, pag. 1006—1014. 1887.

[7]) E. Pfeiffer, (Inaug.-Dissert.) Wied. Beiblätter **8**, pag. 634—637. 1884.

[8]) Kayser, Wied. Ann. **14**, pag. 450—468. 1881, insbes. pag. 468.

mit dem Studium der Dicke einer an Glas adsorbierten Wasserdampf- oder Gasschicht, die als Flüssigkeit kondensiert gedacht wird — beschäftigen, indes erscheint mir eine ausführlichere Erwähnung dieser Arbeiten an *dieser* Stelle nicht angängig; ich halte es in all diesen Versuchen nicht für zulässig, mit den Begriffen „cohärente Haut" und „Flüssigkeitshäutchen" jenen Inhalt zu verbinden, der in unserem Falle damit verbunden ist, und es scheint auch keiner der Autoren ähnlichen Inhalt den unsichtbaren Verdichtungsprodukten beigelegt zu haben.

§ 15. Übersichtstabelle

der in

§§ 3—13 enthaltenen Zahlen.

§	Beobachter	Substanz	Schicht- oder Lamellen-Dicke $\mu\mu$	Bemerkungen
§ 3	Plateau	Seifenlösung	113,5	Beabsichtigte nicht die *geringste* Dicke, sondern jene, welche für den *doppelten Molekularwirkungsradius* ρ eine *obere* Grenze gibt, zu ermitteln.
4	Sohncke	Rüböl	93,6	Schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Öltropfens vor seinem Zerfall; die Zahlen sind *kleiner* als 2 ρ.
		Olivenöl	111,5	
5	Rayleigh	Olivenöl	1,6	Dicke eines „oil film", welches die Bewegung von Kampfer auf reinem Wasser völlig unterdrückt.
6	Röntgen	Klauenöl	1,8	Bringt bei der Ätherprobe den „Wellenkreis" zum Verschwinden.
			0,5	Durch die Ätherprobe eben noch nachweisbar.

§	Beobachter	Substanz	Schicht- oder Lamellen-Dicke μμ	Bemerkungen
7	Oberbeck	Verschiedene Öle	50	Schützt die Meeresfläche gegen kleine Wellen.
			18	Gibt zu schliesslicher Sternchenbildung Anlass (Fig. 1, S. 9.)
			2	Schützt eine Wasserfläche gegen mässigen Luftstrom.
			0,3	Übt eine im Luftstrom noch merkliche Wirkung aus.
8	Drude	Seifenlösung	17	Dicke des *schwarzen Teiles* einer Lamelle.
9—13	Reinold u. Rücker	Seifenlösung mit 3% Salpeter	12	Dicke des *schwarzen Teiles* einer Lamelle.
		Seifenlösung ohne Salz	22,1	Dicke des *schwarzen Teiles* einer Lamelle.

II. Abschnitt.

Diskussion.

§ 16. In der Bestimmung der **Dicke von Seifenlamellen** ist **kein Widerspruch** in den Versuchsergebnissen der einzelnen Autoren vorhanden: Plateau beabsichtigte gar nicht die Dicke des *schwarzen*, also dünnsten Teiles einer Seifenblase festzustellen; infolge dessen ist seine Zahl auch nicht mit jenen von Drude und Reinold und Rücker in Vergleich zu ziehen. Die Zahlen, welche letztere und Drude fanden, weichen nicht erheblicher von einander ab, als aus dem Einfluss einer Änderung der Zusammensetzung der Lösung, insbesondere eines verschieden grossen Salzzusatzes,

der bei Drude gar nicht näher[1]) angegeben ist, auf grund der 93er Arbeit von Reinold und Rücker zu erklären ist.

Dagegen **disharmonieren die Werte für die Dicke von „Ölhäutchen" auf Wasser** ganz beträchtlich; unter sich würden die Zahlen von Rayleigh, Röntgen und Oberbeck wohl verträglich sein, allein mit Sohncke's Zahlen scheinen sie unvereinbar. Sohncke erhebt gegen sämtliche Zahlen, welche wesentlich kleiner sind als die von ihm gefundenen, den gewichtigen Einwand — die Kenntnis desselben verdanke ich einer persönlichen, mündlichen Mitteilung —, dass ein Öltropfen ja *zerfällt, wenn* er *eine Scheibe dünner als ca. 100* μμ — in runder Zahl — geworden ist, dass er im weiteren Verlaufe in einzelne winzige Tröpfchen zerschleudert wird und dass somit *keine homogene Ölscheibe von geringerer Dicke als 100* μμ auf Wasser möglich ist, sondern jene vermeintlichen, nur beiläufig 2 μμ dicken Scheiben nichts anderes als durch Öl modificierte Wasseroberflächen sein können.[1]) In der That, man überzeugt sich ohne Mühe beim Ausbreiten eines kleinen Öltropfens in einer Wasserschale davon, dass die zunächst blassgrau sich färbende Scheibe in kleine rundliche Tröpfchen sich auflöst, die als Tröpfchen auf der Oberfläche weiterfliegen und sich nicht wieder ausbreiten. Diese Tröpfchen konnten also jedenfalls nicht in der Rechnung von Rayleigh, Röntgen und Oberbeck berücksichtigt sein, selbst dann nicht, wenn wirklich noch dünnere Ölscheiben als die Sohncke'schen auf Wasser existieren können.

§ 17. Wie soll nun eine Vermittelung zwischen diesen widerspruchsvollen Werten angebahnt werden? Ich schloss bei Inangriffnahme der vorliegenden Arbeit so: Sohncke's Einwand ist augenscheinlich berechtigt und äusserst naheliegend für jeden, der den Vorgang[2]) der Ausbreitung

[1]) Drude (l. c.) Wied. Ann. **43**, pag. 165. 1891.

[2]) Vergl. die ausführliche Schilderung Sohnckes (l. c.) Wied. Ann. **40**, pag. 346 u. 347. 1890.

von Öl auf Wasser sieht; weiter schloss ich, Rayleigh's, Röntgen's und Oberbeck's[1]) Werte sind nicht richtig, d. h. sie geben nicht Dicken von „Ölhäutchen", sie haben auch keine scharfen Kriterien angewandt dafür, dass wirklich eine *Haut*, eine aus Öl allein bestehende Haut die Wasserfläche bedecke; man kann sich alle von diesen Autoren beobachteten Wirkungen erklären, wenn man annimmt, dass die Wasser*oberfläche*, etwa durch Diffussion oder chemische Vorgänge[2]) nur eine Veränderung durch das Öl erfahren hätte; ja dass diese sogar erfolgen müsse, war schon daraus ersichtlich, dass die fortgeschleuderten Öltröpfchen sich nicht wieder ausbreiten, wie schon längst bekannt ist.[3])

Die Abweichung zwischen den Werten Drude's und Reinold-Rücker's einerseits und jenen Sohncke's andrerseits, die damit noch nicht erledigt war, meinte ich, könnte der Wirklichkeit entsprechen: es wäre eben die geringste Dicke von Seifenwasserlamellen und von Ölhäutchen so verschieden, wie die Zahlen 100 und 12 oder 20.

§ 18. Ich suchte, um diese vorgefassten Meinungen als richtig zu erweisen, nach **Experimenten,** welche mir in erster Linie gestatten mussten, **den Grenzwert für Lamellendicken nicht bloss** aus Seifenwasser, sondern auch aus Ölen und überhaupt **mehreren Flüssigkeiten nach derselben Methode** zu bestimmen. Von den vorhandenen Methoden zur Bestimmung der Grenzdicke war die für *Seifen-*

[1]) Oberbeck (l. c.) Wied. Ann. **49**, 366—381 sieht *nicht alle* von ihm gemessenen Schichten als „Ölschichten" an, gibt indes nicht genau an, *welche* der von ihm gemessenen Schichten *„Ölschichten"* sein sollen und *welche nicht*; vergl. das Citat in § 8 S. 9 und pag. 379 und 380 der Originalarbeit.

[2]) Quincke, Pogg. Ann. **139**, pag. 75. 1870 und Wied. Ann. **35**, pag. 582 f. 1888.

[3]) Paul du Bois-Reymond „Experimentaluntersuchungen über die Erscheinungen, welche die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf Flüssigkeiten hervorruft," Pogg. Ann. **104**, pag. 207. 1858. — Marangoni, Pogg. Ann. **143**, pag. 338. 1871.

lamellen angewandte für *Öle nicht* brauchbar; die Ausbreitungsmethode Sohncke's, welche eine sehr direkte ist und für *Öle* gut verwendbar war, ist für *Seifenlösungslamellen* nicht tauglich, — *falls* man *Wasser* als die Flüssigkeit nimmt, auf welcher die zweite Substanz ausgebreitet wird, wie es in allen bisherigen Versuchen der Fall war.

Ich suchte nach anderen Grundflüssigkeiten und kam bald auf den Gedanken, **Quecksilber** zu benützen an Stelle von Wasser. Nach Quincke[1]) (l. c. S. 27 u. 60) müssen sich auf Quecksilber, das an der Grenze gegen Luft eine ausserordentlich hohe Oberflächenspannung besitzt, wohl alle Flüssigkeiten ausbreiten, und aus diesem Grunde war es für meine Absicht direkt vorzüglich geeignet, da es sofort gestattete, sehr dünne Häutchen aus allen möglichen Flüssigkeiten zu bilden. Es bringt aber die Verwendung von Quecksilber noch viele *andere Vorteile:* es ist

2. mit allen Substanzen bedeutend *weniger mischbar* als Wasser (l. c. S. 28) und gewährt bessere Garantie für das Zutreffen von Sohncke's Voraussetzung[2]), dass das Öl auf der Ausbreitungsflüssigkeit keine chemische oder durch Diffusion verursachte Veränderung erfahren dürfe; man ist mit anderen Worten sicherer, wirkliche Flüssigkeitshäutchen zu beobachten.

3. Muss wegen der vollkommenen *Spiegelung* einer reinen Quecksilberoberfläche eine Trübung der Oberfläche durch ein, wenn auch dünnes Häutchen leicht wahrnehmbar sein und so die Gleichförmigkeit einer Lamelle leichter einer Prüfung unterzogen werden können; als feinstes und sehr einfaches Hilfsmittel, um die Beschaffenheit der Oberfläche zu prüfen, konnte die *Behauchung* angewandt werden, ein Hilfsmittel, das ich mir auch sehr zu Nutze machte.

4. Liess sich auf dem schweren Quecksilber ein etwas *langsamerer Verlauf des Ausbreitungsvorganges* als auf dem

[1]) Quincke (l. c.) Pogg. Ann. **139**, pag. 1—89. 1870.

[2]) Sohncke (l. c.) Wied. Ann. **40**, pag. 348. 1890.

leichten Wasser hoffen und in diesem Falle eine genauere Messung des Scheibendurchmessers erzielen; die Spiegelung der Quecksilberfläche musste gleichfalls die Genauigkeit dieser Messung zu erhöhen gestatten.

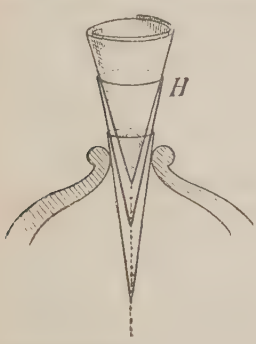
III. Abschnitt.

Ausbreitungsversuche auf Quecksilber.

§ 19. Vorbereitende Versuche: a) Reinigung des Quecksilbers. Allen Vorteilen, welche die Methode der Ausbreitung von Flüssigkeitstropfen auf Quecksilber bot, stand ein recht misslicher Übelstand gegenüber: es ist sehr schwierig, eine grössere Quecksilberoberfläche in genügender Reinheit herzustellen; zudem durfte, wenn die Versuche nicht gar zu zeitraubend werden sollten — ich beabsichtigte von Anfang an Ausführung einer sehr grossen Anzahl von Versuchen — die Reinigung des Quecksilbers und der Schale nicht zu langsam [1]) von statten gehen; ich gelangte nach längeren Bemühungen auf folgende Weise zu genügend reinem Quecksilber, indem ich als Leitgedanken den festhielt, dass das zu verwendende Quecksilber stets aus dem Innern einer grösseren Masse entnommen werden müsse und niemals einer Oberfläche, weil infolge der hohen Dichte des Quecksilbers alle mechanisch beigemengte Substanz an der Oberfläche sich sammeln muss und weil Quecksilber infolge seiner hohen Oberflächenspannung jede auf seine Oberfläche treffende Substanz, soweit es möglich

[1]) Das Verfahren, welches Quincke (l. c.) Pogg. Ann. **139**, pag. 66, 1870 anwandte, verbot sich natürlich der Umständlichkeit wegen; das Verfahren von Röntgen, Wied. Ann. **46**, pag. 152—157. 1892 wurde mir erst später aus der (l. c.) Oberbeck'schen Arbeit bekannt, wäre aber auch nicht verwendbar gewesen, da es zunächst nur für Herstellung *kleiner* Quecksilberoberflächen brauchbar ist.

ist, auf sich verbreitet: das etwa zu einem Ausbreitungsversuch bereits verwendete[1]) und nun für einen neuen Versuch zu reinigende Quecksilber wird — siehe die beiliegende, nach einer Photographie hergestellte Tafel — in einen in einem Glastrichter steckenden Filtriertrichter A geleert und läuft durch ein paar feine in diesen gestochene Löcher — viele Unreinigkeit bereits im Filtriertrichter zurücklassend — in ganz dünnem Strahle in eine Glasröhre U, welche die übliche Form einer Quecksilberreinigungsröhre hat (Kohlrausch l. c.), und von B bis C mit Kalilauge während der Versuche mit Öl, während der Versuche mit Glycerin und Schwefelsäure mit reinem Wasser gefüllt ist und von C bis D voll Quecksilber steht; das dann in D herauströpfelnde, von dem anhaftenden Öl bereits befreite Quecksilber fällt in eine Flasche E, welche zum Teil mit reinem Quecksilber, zum Teil mit destilliertem Wasser gefüllt ist, und wird hier von der anhaftenden Kalilauge befreit; Schlauch S mit Hahn T dient dazu, die Glasröhre U zu entleeren; das in der Flasche E sich ansammelnde Quecksilber wird durch eine Glasröhre FG — besser ersichtlich ist die entsprechende Röhre L an Flasche K — entleert in einen Filtriertrichter H, um durch diesen getrocknet zu werden. Die *Glasröhre F* ist mittelst eines *Gummistopfens*, in welchem sie mit genügender Reibung (wie L an der Flasche K) drehbar ist, in einem nahe am Boden befindlichen Tubus befestigt und reicht mit ihrem einen Ende bis mitten in das Quecksilber in E. *Filtriertrichter H* besteht aus mehreren (3—4) durch einfaches Zusammenrollen



[1]) Die ganze Quecksilbermenge, ca. 20 ko., welche für die Versuche verwendet wurde, war ursprünglich mit Kalilauge und Salpetersäure gereinigt und im L. Weber'schen Apparat im Vakuum destilliert worden. (Kohlrausch, praktische Physik pag. 69. 1892 oder pag. 27 f. 1896 8. Aufl.)

des Filtrierpapiers erhältlichen Trichtern, die nach Figur in einander gesteckt sind. Das durch H getrocknete Quecksilber sammelt sich in einer Flasche K, die ganz analog wie E, mit einem Glasrohr L versehen ist. Mittelst des Glasrohres L kann dann mitten aus der in K befindlichen Quecksilbermasse heraus das für den weiteren Versuch nötige Quecksilber entnommen werden. Die Flasche K wird zu diesem Zweck auf den Arbeitstisch transportiert. Die Tafel zeigt den Apparat in Thätigkeit. Die Schnur M hält das Glasrohr FG in einer solchen Stellung, dass das Quecksilber aus E *selbstthätig* dann auszufliessen beginnt, wenn E genügend gefüllt ist, und dass es von selbst wieder zu fliessen aufhört, bevor die Flasche E zu weit entleert ist; vermöge der *Biegung G* der Röhre ist eine derartige Regulierung mit Schnur M ermöglicht. Zur Orientierung über die Grössenverhältnisse mag der mitphotographierte Metermasstab NO dienen.

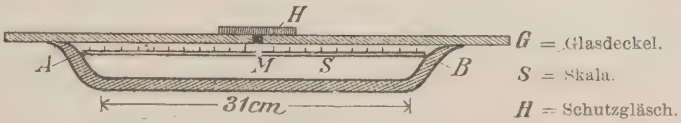
Das aus L entnehmbare Quecksilber ist vollkommen rein genug, um die Ausbreitungsversuche zu ermöglichen.

b) Schalenreinigung: Um die bereits für einen Versuch benützte Glasschale zu reinigen, könnte, wie es zur erstmaligen Reinigung schon geschah, Seife und eine kräftige Wasserbrause [1]) angewandt werden; um aber die zum Trocknen nötige *Zeit zu ersparen*, wird die Schale mit *trockenem aus Flasche K* entnommenem *Quecksilber gespült;* das hierzu nötige natürlich nicht *auf einmal* in die Schale eingegossene, sondern in ca. 4—8 Partien verteilte Quantum variiert zwischen $^1/_4$ und $^3/_4$ ltr.

c) Verwendete Schalen; Herstellung von Glasskalen: ich benützte zwei verschiedene Schalen: anfänglich eine Krystallisierschale von 23,5 cm Durchmesser und circa 5 cm Höhe, später fast ausschliesslich eine Tortenschale aus blauem Glase, welche 31 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe

[1]) Thomson, Populäre Vorträge und Reden Bd. I. pag. 341. Berlin 1891.

besass. Ihr Achsenschnitt hatte annähernd die Form der beistehenden Figur:



Um den Durchmesser einer in dieser Schale hergestellten Ölscheibe zu messen, ätzte ich mir auf Spiegelglas eine ca. 4 cm breite Doppelmillimeterskala S mit weisser Strichfüllung, welche in der Lage AB in die Schale passte. In der Mitte M war die Skala 5 mm weit durchbohrt; die centrische Lage dieses Loches, durch welches der Ausbreitungstropfen auf die Quecksilberfläche gebracht wurde, war mit Hilfe von Marken, die in A und B in Gestalt von Feilstrichen an der Schale angebracht waren, gewährleistet.

Für die 23 cm weite Glasschale teilte ich eine knapp in die Schale passende, ganz ähnliche Skala, welche mittelst dreier mit Siegellack angekitteter Eisenstiftchen von 1 cm Höhe auf dem Boden ruhte und ebenfalls centrisch durchbohrt war.

d) Um den Öltropfen zu wiegen, benützte ich ein sehr leichtes 0,033 gr schweres Glasfädchen, dessen Ende zu einem Kügelchen verschmolzen war; ich hätte vielleicht besser ein Platindrähtchen verwendet, um vor hygroskopischen Einflüssen besser gesichert zu sein; indes kann ein solcher Einfluss kaum beträchtlich mitgespielt haben, da Wage und Zimmer mit gleichartiger Luft erfüllt waren, und während des mit Pinzette erfolgten Transportes auf Hintanhaltung von Störungen durch den Hauch des Mundes besonders Acht gegeben wurde.

§ 20. Beschreibung der Versuche.

a) Ziel der direkten Messungen: Im wesentlichen wurden die Ausbreitungsversuche nach Sohncke's[1]) Beispiel

[1]) Sohncke (l. c.) Wied. Ann. **40**, pag. 348 f. 1890.

durchgeführt: die Ermittelung der Scheibendicke geschah dadurch, dass mittelst Differenzwägung die Masse m eines für die Ausbreitung benutzten Öltropfens bestimmt wurde; da man die Dichte μ des Tropfens kennt — es wird dafür die der massiven Flüssigkeit gesetzt —, so lässt sich das Volumen des ausgebreiteten Öltropfens rechnen $v = \frac{m}{\mu}$; dieses Volumen wird gleichgesetzt [1]) dem Volumen der aus dem Tropfen entstandenen Ölscheibe, die man sich als sehr niedrigen Cylinder vom Radius r und der Höhe d = Dicke der Schicht denkt; es muss also

$$v = \frac{m}{\mu} = r^2 \pi d \quad \text{sein oder} \quad d = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{1}{r^2 \pi}$$

b) Zweck der Versuche: Erheblich anders als bei Sohncke's Untersuchung war der Verlauf der Ausbreitung: es war der Verlauf *ganz bedeutend langsamer* — je nach der angewandten Substanz verschieden rasch, aber bisweilen über 15 Sek. lang dauernd — und zweitens wurde niemals ein Zerreissen einer Scheibe in radial auseinandergehende Tröpfchen beobachtet, solange die Scheibe sichtbar war, obgleich sie dabei schon bedeutend dünner war als 100 $\mu\mu$. Diese Thatsache ergab sich bereits nach wenigen Versuchen. Wenn die Scheibe sich ausgebildet hatte, blieb sie eine Zeit lang konstant stehen und zerriss erst nach kürzerer oder längerer Zeit (1 Sekunde bis fast 1 Stunde). Infolge dessen

[1]) Es enthält dieses Verfahren die Hypothese, dass keine wesentliche Verdichtung des Öles bei Berührung mit Quecksilber eintritt, allein es ist nach den Versuchen von Röntgen (Wied. Ann. **3**, pag. 323 und 324. 1878) eine nennenswerte Verdichtung kaum vorhanden und selbst nach den ganz neuen Versuchen von Virgilio Monti (Referat in der naturwissenschaftlichen Rundschau Nr. 21, pag. 267, 1896 und Wied. Beiblätter **20**, pag. 344. 1896) nicht so klar bewiesen, dass man die Hypothese als unrichtig bezeichnen müsste; übrigens würde, selbst wenn die Dichte des Öles in Berührung mit Quecksilber grösser würde, die Behauptung noch viel mehr zu Recht bestehen, dass auf Quecksilber noch dünnere Häutchen existieren als die im folgenden gemessenen.

konnte es *nicht Zweck der Arbeit bleiben* (vgl. § 16 und 17), eine bestimmte Zerreissungsdicke zu messen, wie es bei Sohncke geschieht, sondern es musste möglichst sorgfältig studiert werden, inwiefern sich verschieden dicke Scheiben von einander unterscheiden, insbesondere musste für sehr dünne Schichten geprüft werden,

1) ob mit Sicherheit auf das Vorhandensein von „Scheiben" oder „Häutchen" geschlossen werden durfte,

2) ob diese „Scheiben", falls sie existieren, *gleichförmig* dick angenommen werden dürfen,

3) ob sicher die *ganze Scheibe* zusammenhängend und ob ausgeschlossen war, dass sie etwa bereits den Endzustand einer schon vorher zerrissenen „Sohncke'schen Scheibe" darstellte.

Um über diese Punkte Aufklärung zu erhalten, hielt ich es für das wertvollste Mittel, mit Verwendung verschieden grosser Öltropfen eine sehr grosse Anzahl verschieden dicker Schichten herzustellen und jede einzelne derselben nach weiter unten in d) angegebenen Gesichtspunkten in Vergleich mit einer massiven d. i. sicher aus Öl bestehenden dicken Scheibe zu ziehen.

c) Sichtbarmachung sehr dünner Schichten: Um das Resultat der Öltropfen-Ausbreitung festzustellen, *genügte* in vielen Fällen der *blosse Blick* auf die Quecksilberoberfläche, selbst wenn man in günstiger Richtung sah, *nicht*, auch nicht einmal, um nur den *Rand* der vermuteten „Scheibe" zu erkennen. Ich behauchte in diesen Fällen die Quecksilberfläche und erkannte hierin ein äusserst empfindliches Mittel, um Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit des Quecksilbers an verschiedenen Stellen wahrzunehmen. Ich behauchte zuerst vorsichtig und nur ganz kleine Flecke, wenn ich nur den *Rand* der Schicht sehen wollte, weil ein *starkes* Behauchen ein *merkliches Verschieben* des Randes (ca. 2—5 mm manchmal) verursachen konnte, während schwaches Behauchen nur eine ganz kleine Verschiebung hervorrief, wie man aus

der nicht momentan, sondern erst allmählich eintretenden Verzerrung des Randes mit Sicherheit konstatieren konnte. War der Durchmesser festgestellt, so wurde, falls die Veränderung des Schichtbildes nicht mit blossem Auge verfolgbar war, die *ganze Scheibe* an vielen Stellen nach Thunlichkeit gleichmässig stark behaucht: es trat dann dem Beobachter in der Regel zuerst *der Anblick* entgegen, *wie* ihn auch eine *massive Ölscheibe*, etwa eine Öloberfläche oder ein dicker auf Quecksilber schwimmender Tropfen darbietet; nach einiger Zeit aber zerriss die „Scheibe" in verschiedene Figuren [1]); meistens treten hier *nacheinander*, ohne dass der Scheibenrand sich dabei im mindesten verschiebt, die verschiedenen Bilder auf, wie sie in der Oberbeck'schen Arbeit (siehe oben § 8) in Fig. 1 angedeutet sind, und zwar speziell die Bilder c, d, e und f.

d) Fortsetzung zu b, Kriterien für 1) 2) 3): Zur Prüfung des Punktes 1) brachte ich öfters während der Versuche ganz dicke Ölscheiben und Öltropfen auf die Quecksilberfläche und prägte deren Aussehen, dessen Merkmal vollständige Glätte und reiner Glanz ist — selbst nach Behauchen —, während an den öltreien Quecksilberstellen sich nach Behauchen ein Dunstbeschlag mit grieslichem, mattem Aussehen — wie bei schwitzenden Fenstern — bildet, meinem Gedächtnisse ein und urteilte dann, ob eine gerade zu prüfende *sehr dünne* Ölscheibe auch den *vollständig gleichen Anblick*, wie *eine massive* bot. Ferner achtete ich stets darauf, ob *dünnere Scheiben* in derselben Weise *zerfielen* wie dickere, d. h. ob die auftretenden Zerreissfiguren ähnliche Umgestaltungen zeigten. Andere als diese Kriterien besass ich nicht, wohl aber spricht von vorneherein sehr für das Vorhandensein wirklicher Ölscheiben die geringe Mischbarkeit [2]) und die chemische Trägheit des Quecksilbers gegenüber Öl.

[1]) Marangoni (l. c.) Pogg. Ann. **143**, pag. 353. 1871. — Lehmann, Molekularphysik I. Band, Leipzig 1888, pag. 260, Fig. 113, c. i.

[2]) Ich denke dabei sehr wohl an die (l. c.) Arbeit von Virgilio Monti,

Dass die Scheiben als gleichmässig dick — Punkt 2) — angesehen werden dürfen, schloss ich, so lange sie mit blossem Auge sichtbar waren, aus der bei bereits erfolgter genügender Verdünnung auftretenden Gleichmässigkeit der Farbe der ganzen Scheibe, aus der Gleichartigkeit der Reflexion an verschiedenen Stellen und ferner, nachdem die Scheibe zerfallen war, was nach längerem Stehen der ausgebildeten Scheibe eintrat, aus dem gleichmässigen Zerfall und dem Auftreten genau gleicher Zerreissfiguren an den verschiedensten Stellen. War die Scheibe nicht mit blossem Auge mehr sichtbar, so blieb nichts besseres zu thun, als nachzusehen, ob möglichst gleichmässiges *Behauchen* an allen Stellen die gleiche Veränderung hervorrief.

Dafür, dass die Scheiben nicht das Endbild einer *vorher zerrissenen* — Punkt 3) — boten, glaubte ich vollständige Sicherheit, abgesehen von der Beweiskraft, welche die Kriterien für Punkt 1) und 2) auch für 3) besitzen, dann zu haben, wenn der Rand der Scheibe vollständig scharf, deutlich und zusammenhängend war, und wenn ausserdem das Innengebiet einer Scheibe und der ausserhalb liegende Teil der Quecksilberoberfläche in unzweideutiger Weise ein durchaus *verschiedenes Aussehen* boten; in fast allen Fällen blieb dieser Unterschied auch nach dem Behauchen und nach Zerfall der Scheibe unzweideutig bestehen: im Aussengebiet verschwand der Hauchbeschlag wieder so vollständig, dass die Quecksilberoberfläche gut spiegelte und rein schien, während im Innengebiet die Zerreissfiguren „Fleckchen“ und „Tröpfchen“ blieben. (Vergl. Tabellen § 22.)

Man sieht, die Kriterien sind etwas subjektiv; allein es ist das subjektive Urteil in allen Fällen ein durchaus bestimmtes, unmittelbar sich aufdrängendes gewesen. Nimmt man hierzu noch die ganze Anzahl von Versuchen, so darf

allein dieser Experimentator lagert ja Öl und Quecksilber nicht einfach nebeneinander, sondern er schüttelt beide durcheinander, wodurch infolge der verschiedenen Reibungen Komplikationen eintreten können.

wohl mit Sicherheit auf die Richtigkeit des Gesamturteils geschlossen werden.

e) Verlauf eines ganzen Versuches: Nach sorgfältiger Reinigung der Ausbreitungsschale (§ 19b) und Einlegung der Ableseskala (§ 19c) lässt man aus der Flasche K (§ 19a) eine den Boden vollständig bedeckende Schicht Quecksilber einlaufen. Währenddessen wird das Glasfädchen (§ 19d) durch Eintauchen in die Ausbreitungsflüssigkeit mit einem kleinen Tröpfchen versehen und an eine Bunge'sche Wage gehängt. Während der Ausführung der ersten Wägung — Dauer ca. 4 bis 10 min. — bleibt die mit Quecksilber beschickte und für den Ausbreitungsversuch vorbereitete Schale, mit einem in der Mitte durchbohrten Glasdeckel G und einem Schutzgläschen H (siehe Fig. § 19 c, S. 27) bedeckt ruhig stehen, damit die Quecksilberoberfläche zur Ruhe kommt, was für das Gelingen einer gut kreisförmigen Ausbreitung unerlässlich ist. Nach Beendigung der ersten Wägung wird durch das Loch im Glasdeckel und M in der Skala S hindurch der auszubreitende Flüssigkeitstropfen auf die Quecksilberoberfläche aufgetupft; in verschiedenen Fällen wurde behufs leichterer Verfolgbarkeit des Ausbreitungsvorganges der Glasdeckel ganz weggenommen. Vom Momente der beginnenden Ausbreitung an wird die ganze Aufmerksamkeit — das Glasfädchen halte ich dabei mit Pincette in der Hand genügend fern vom Körper, um es gegen Behauchen zu schützen — auf die Entstehung der Scheibe gerichtet. In späteren Versuchen (§ 22 b, c, d) werden mit Hilfe des Marey'schen Tambour's[1]) (auf der

[1]) Prager mediz. Wochenschrift 1879 unter dem Namen „Verbesserter Rothe'scher Polygraph" genau beschrieben von Prof. Knoll; eine bequemere Litteraturnotiz konnte ich trotz längerer Bemühung nicht finden; in physiologischen Zeitschriften ist das sehr bequeme Apparatchen wohl bekannt, in physikalischen jedoch fand ich es nirgends beschrieben. Die Litteraturnotiz in den Beibl. zu Pogg. Ann. (**1**, 695) „M. Marey, sur un nouvel appareil destiné à la mesure de la frequence des mouvements perio-

Tafel links abgebildet) die Entstehungszeiten der einzelnen Kreise genauer gemessen, indem mit der pneumatischen Vorrichtung PP auf der rotierenden berussten Trommel T in den Momenten Beobachtungsmarken aufgerissen werden, wo die Ausbreitungsscheibe den Radius 20, 40, 60, 80 . . . mm erreicht; diese Radien sind auf der Glasskala S dadurch ausgezeichnet, dass die ihnen entsprechenden Skalenteile mit roter Tinte ausgefüllt sind.

Ist die Scheibe fertig, d. h. hat sie ihren grössten Durchmesser erreicht, der dann weiter konstant bestehen bleibt, so wird das Glasfädchen in die Wage zurückgebracht. Vor Ausführung der zweiten Wägung wird ein kurzes Protokoll über die Scheibe aufgenommen — cf. oben b, d — und dann zum Schluss die zweite Wägung und Bestimmung der Quecksilbertemperatur, welche in der Regel der Zimmertemperatur gleich war, und des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft mittels kontrollierten Haarhygrometers vorgenommen. Die Dauer eines Versuches (excl. Reinigung) war — teils absichtlich, teils unabsichtlich — verschieden und schwankte zwischen 20 Minuten und 2 Stunden.

§ 21. Genauigkeit der Einzelmessungen und der berechneten Scheibendicke.

a) Die *Dichten* μ (bezogen auf Wasser von 4° C.) der Ausbreitungsflüssigkeiten wurden mittels der *Mohr*'schen Wage auf die dritte Dezimale genau bestimmt und zwar für verschiedene Temperaturen, da natürlich nicht alle Versuche bei derselben Temperatur vorgenommen werden konnten.

b) Die *Wägungen* wurden mit einer *Bunge*'schen Wage ausgeführt, welche für 0,25 mgr Belastungsänderung einen Ausschlag von 1 Skalenteil liefert; infolge Inkonstanz der Einstellung wurde die Wage während der Versuche zur

diques" (Journal de phys. **6**, [Nov. 1877] pag. 367 f.) bezieht sich nicht auf die hier benützte Umänderung des Marey'schen Tambours; übrigens dürfte aus der Figur das Prinzip der Wirkungsweise des Marey'schen Apparatchens beiläufig erkennbar sein.

Reparatur gegeben und bei dieser Gelegenheit mit einem *Ablesemikroskop*[1]) versehen, welches ermöglichte, noch bis 0,02 der genannten Skalenteile zu schätzen; so lange die nicht ganz korrekte Wage benützt und direkte Skalenablesung mit Schätzung von 0,1 Skalenteil angewandt wurde, wurde mit je 5 Schwingungsbeobachtungen für jede Wägung fünfmal der Einstellungspunkt ermittelt, wie er sich bei wiederholtem Arretieren und Freilassen der Wage ergab. Der mittlere Fehler der Einstellungen betrug dabei beiläufig 0,03 Skalenteile = 0,008 mgr. Als die Wage repariert und mit genauerer Ablesevorrichtung versehen war, konnte mit nur drei Einstellungsbestimmungen, die mit je 3 Schwingungsbeobachtungen erfolgten, eine noch etwas grössere Genauigkeit erzielt werden; ich gewann also in diesem Falle an Zeit. Eine grössere Genauigkeit anzustreben, erwies sich nicht als empfehlenswert, da, wie Versuche zeigten, Abnahme des mit Öltropfen versehenen Glasfadens von der Wage, Transport zur Ausbreitungsschale, die nahe bei der Wage stand, und Zurückbringung in die Wage Änderungen im Gewicht bis zu + 0,01 mgr hervorrufen konnte; dieser Fehler könnte wohl dadurch verringert werden, dass für Staubfreiheit im Zimmer[2]) besonders Sorge getragen wird. Dass durch die Berührung des Glasfadens mit Quecksilber kein Fehler etwa durch Anhängen von Spuren von Quecksilber verursacht würde, nahm ich ohne weitere Prüfung an. Die Wägungsresultate dürfen somit auf + 0,01 mgr genau angesehen werden. Dass das verwendete Olivenöl und Rüböl nicht flüchtig und nicht leicht oxydierbar ist, wurde wie bei Sohncke[3]) konstatiert. Für Glycerin und Schwefelsäure (siehe später) konnten solche Lösungen in Wasser ermittelt

[1]) Paul Bunge, Neuerungen an Wagen. Zeitschr. f. Instrumentenkunde Bd. **14**. 1894.

[2]) Die Wage selbst wurde einigemale während der Arbeit sorgfältig von Staub befreit.

[3]) Sohncke (l. c.) Wied. Ann. **40**, pag. 349. 1890.

werden, welche *keine Gewichtsveränderung* in Luft von *bestimmtem Temperatur- und Feuchtigkeitszustand* erlitten.

c) Die Ermittelung des Scheibenhalbmessers (siehe oben § 19c) konnte mit Leichtigkeit mit 1 mm Fehler erfolgen, indem jede der gemessenen Scheiben längere Zeit sich konstant erhielt und indem — es wurden die Endpunkte eines Durchmessers mit Skala S bestimmt — für die Ablesung die Spiegelung der Quecksilberfläche nutzbar gemacht werden konnte.

d) Der Fehler in den für die Dicke d der einzelnen Öl-Scheiben mit geteilten Zahlen ist daher — aus

$$d = \frac{m}{\mu \cdot r^2 \pi \left[\frac{mgr}{\frac{mgr \cdot mm^2}{mm^3}}\right]} \quad \text{oder:} \quad d = \frac{m}{\mu r^2 \pi}\,[mm] \quad (\S\,20\,a,\ S.\ 28)$$

abgeleitet:

$$\Delta d = \pm \Delta m \frac{1}{\mu r^2 \pi} \mp 2\,\Delta r \frac{m}{\mu r^3 \pi} \mp \Delta \mu \frac{m}{r^2 \pi \mu^2} =$$

$$= \frac{1}{\mu r^2 \pi} \cdot \left[\pm \Delta m \mp \Delta r \frac{2m}{r} \mp \Delta \mu \frac{m}{\mu}\right]$$

also, falls man $r = 100$ mm $\quad \Delta r = \pm 1$ mm

$$\mu = 0{,}9 \left[\frac{mgr}{mm^3}\right] \quad \Delta \mu = \pm 0{,}0005 \left[\frac{mgr}{mm^3}\right]$$

$$m = 0{,}3 \text{ mgr} \quad \Delta m = \pm 0{,}01 \text{ mgr}$$

annimmt, wie es den durchschnittlichen Verhältnissen entspricht, im *ungünstigsten Fall:*

$$\Delta d = \pm \frac{1}{28274} [+ \Delta m + \Delta r \cdot 0{,}006 + \Delta \mu \cdot 0{,}33] =$$

$$\Delta d = \pm \frac{1}{28274} [0{,}01 + 0{,}006 + 0{,}000\,165] = \pm 0{,}57\ \mu\mu.$$

Für *dickere* Scheiben, für welche r kleiner ist und m grösser, ist der Fehler nicht wesentlich grösser, weil dort r genauer als auf 1 mm bestimmt wurde.

Eine besonders grosse Bedeutung hat eine genauere Kenntnis des Fehlers bei dem Zweck der vorliegenden Arbeit nicht.

§ 22. Zusammenstellung der Einzelbeobachtungen in Tabellen. In den folgenden Tabellen stehen in der ersten Vertikalreihe fortlaufende Ziffern, in der zweiten Reihe die *Versuchsnummern* als Kennzeichen für die *zeitliche Folge* der Experimente, deren erste im Januar 1895 und deren letzte erst vor kurzem ausgeführt wurden; **t** bedeutet die Temperatur der Quecksilberfläche, **r** den *Radius* der ausgebildeten Scheibe in mm, **m** die Masse des Tropfens in mgr, **d** die Dicke der Scheibe in Milliontell-Millimeter = μμ. Die Spalte Bemerkungen enthält das Protokoll (cf. § 20 d.)

a) Tabelle für Rüböl.

Die Dichtigkeit des vom Droguisten bezogenen Rüböls bestimmte ich für alle Temperaturgrade zwischen 4° Cels. und 21° Cels. Sie betrug für:

t	μ	t	μ	t	μ
9°	0,9129	14	0,9101	18	0,9079
10	0,9124	15	0,9096	19	0,9074
11	0,9119	16	0,9090	20	0,9069
12	0,9113	17	0,9084	21	0,9065
13	0,9106				

Der Schalendurchmesser für Versuchsnummern 1—50 betrug 235 mm.

Der Schalendurchmesser für Versuchsnummern 50—60 betrug 310 mm. (§ 19 c.)

Ein * bei **d** bedeutet, dass dieser Durchmesser mit Zuhilfenahme des *Hauches* festgestellt ist; fetter Druck der Zahl, dass die Ausbreitung in der *kleineren* Schale erfolgte.

§ 22 a. Rüböl.

Lfd. Nr.	Versuchs-Nr.	t° Cels.	r mm	m mgr	d p.p.	Zeitangabe über Ausbildung	Zeitangabe über Zerfall	Bemerkungen
1	66	15,4	120	0,02	0,5*	18 sec. fertig	—	Ausbreitung am Zurückweichen eines Fäserchens verfolgt; behaucht: Scheibe gleichförmig; indes kein wesentlicher Unterschied zwischen *Innen- und Aussengebiet.* m fällt in die Fehlergrenze.
2	65	16,0	110	0,04	1,2*	—	41 sec. lang nichts bem.	Ausbreitung *nicht verfolgbar*; *behaucht*: massive Oelscheibe; später mit blossem Auge und mit Lupe kleine fransige Fetzchen bemerkbar.
3	35	17,0	80	0,036	1,9* [1]	—	—	Ausbreitung *nicht verfolgbar; behaucht*: scharfer Rand; scharfer Unterschied zwischen innen und aussen; nicht sehr gleichförmig, aber sicher keine centrifugale, radiale Beschleunigung; nach *Behauchen* keine deutlichen Fleckchen.
4	67	15,6	104	0,06	1,9*	33 sec. fertig	—	Ausbreitung an absichtlich aufgebrachten winzigen Fäserchen beobachtet; nach Stillstand des Fäserchens geringfügiges Zurückweichen desselben — 1 mm —; *behaucht*: deutlicher Rand, kein wesentlicher Unterschied zwischen innen und aussen. Radiale Beschleunigung nicht völlig ausgeschlossen.
5	60	15	130	0.11	2,3*	57 sec. gewartet	—	Ausbreitung *nicht verfolgbar*: *behaucht*: schliesslich winzigste kleine Tröpfchen; Scheibe vielleicht

*) cf. S. 36. [1]) cf. S. 36.

Lfd. Nr.	Versuchs-Nr.	t° Cels.	r mm	m mgr	d μμ	Zeitangabe über Ausbildung	Zeitangabe über Zerfall	Bemerkungen
								vorher gerissen, aber sicher erst, nachdem sie sich schon ausgebildet hatte.
6	32	15,5	94	0,08	**2.8***	96 sec. gewart.	—	Ausbreitung *nicht verfolgbar*; *behaucht*: später ganz kleine Tröpfchen.
7	53	18	110	0,11	3,2*	65 sec. gewart.	—	Ausbreitung *nicht verfolgbar*; Rand sichtbar; *behaucht*: Kreis gleichmässig; Zerfall in winzige Fleckchen.
8	61	15,4	132	0,17	3,6*	67 „ „	—	Ausbreitung *nicht verfolgbar*; *behaucht*: wie bei 3.
9	34	17	88	0,09	**4,07***	67 „ „	—	Wie zu 6.
10	57	15,5	117	0,18	4,6*	65 „ „	—	Ausbreitung nicht genauer verfolgbar; *behaucht*: Kreis gut, massiv, gleichförmig, scharf begrenzt; später Zerfall in winzige Tröpfchen.
11	28	13,4	95	0,13	**5,0***	355 „ „	—	Wie zu 10.
12	43	17	87	0,12	**5,5***	76 „ „	—	Wie zu 10 (vergl. die Versuchsnummern).
13	54	15,4	117	0,22	5,6	50 „ „	—	Ausbreitung nicht genauer verfolgbar; Rand sichtbar und scharf: Kreis gut, stabil; *nach Behauchen* Zerfall in winzige Fleckchen und Tröpfchen. *Radiales Zerstieben ausgeschlossen.*
14	33	16	100	0,164	**5,7***	136 „ „	—	Wie zu 13.
15	55	16	133	0,31	6,1	103 „ „	—	Ausbreitung nicht genauer verfolgt; Rand sichtbar und scharf, stabil; nach *Behauchen* Zerfall in kleine Tröpfchen; ein Stück zerfiel erst nach zweimaligem Behauchen (wahrscheinlich das erste Mal zu schwach behaucht).

Lfd. Nr.	Versuchs-Nr.	t^0 Cels.	r mm	m mgr	d µµ	Zeitangabe über Ausbildung	Zeitangabe über Zerfall	Bemerkungen
16	51	17,4	135	0,34	6,5*	70 sec. gewart.	—	Ausbreitung nicht genauer verfolgt: dann *behaucht*: Scheibe farblos, gleicht durchaus einer massiven Oelscheibe; Rand etwas gezackt, aber Randlinie zusammenhängend; später Zerfall in deutliche kleine Tröpfchen.
17	41	19	86	0,14	6,6*	90 „ „	—	Ausbreitung nicht genau verfolgt; kein Zerreissen gesehen; *behaucht*: wie zu 13.
18	50	15	92	0,16	6,7	r = 0 0 sec. r = 26 4 „ r = 80 8 „ r = 92 23 „	—	Ausbreitung *zeitlich verfolgt*; Kreis gut, farblos, scharf begrenzt; zerreist von selbst in Fetzchen.
19	62	14,2	141	0,38	6,7	ca. 7 sec. gew.	—	Ausbreitung nicht genau verfolgt; nach *Behauchen* meint man eine massive Scheibe zu sehen, doch nicht so glänzend wie gewöhnlich; nachher kleine Fleckchen; Innen- und Aussengebiet scharf unterschieden; aussen verschwindet der Hauch, ohne Rest zu hinterlassen. *Zerreissen kann bereits vor dem Behauchen erfolgt sein.*
20	63	14,2	142	0,39	6,8	133 sec. gew.	—	Ausbreitung nicht genau verfolgt; nicht sehr gleichförmig; *behaucht*: deutliche Fetzchen, doch nicht sehr gleichförmig; sonst wie 13.
21	31	14,6	96	0,18	6,9*	30 „ „	—	Wie zu 10.
22	64	16,0	125	0,31	6,9*	50 „ „	—	Wie zu 10.
23	5	20	58	0,07	7,3*	—	—	Langsame Ausbreitung der Scheibe an zurückweichenden Papierfäserchen erkannt, *behaucht*: schöner gleichmässiger Zerfall.
24	58	15,8	138	0,41	7,5	40 sec. „	—	Wie zu 13.

Lfd. Nr.	Versuchs-Nr.	t^0 Cels.	r mm	m mgr	d µµ	Zeitangabe über Ausbildung	Zeitangabe über Zerfall	Bemerkungen
25	52	17,8	139	0,49	8,8	113 sec. gew.	—	Wie zu 13.
26	30	15,0	95	0,228	**8,9***	205 „ „	—	Nichts sichtbar; *behaucht*: schöne runde massive Scheibe; dann zerrissen, aber so fein, dass die einzelnen Tröpfchen schwer sichtbar sind; erst bei nochmaligem Behauchen sind die Tröpfchen deutlich sichtbar; Grenze gegen freies Quecksilber sehr deutlich.
27	59	16,0	137	0,48	8,9	100 „ „	—	Wie zu 13.
28	19	18	84	0,192	**9,5***	—	—	Wie zu 13, aber nicht behaucht.
29	37	17	95	0,26	**10,1***	90 „ „	—	Kein Zerreissen bemerkt; nach *Behauchen* sieht man deutlich den Kreis, später im Innengebiet die einzelnen Tröpfchen und Fetzchen sichtbar, aber dünn.
30	56	15	113	0,37	10,1	26 „ „	—	Wie zu 13; bald nach Behauchen zerfallen.
31	24	15,8	61	0,109	**10,2**	105 „ „	—	Wie zu 28; Scheibe zu dick (vergl. § 17 u. § 20 b).
32	27	17,5	78	0,201	**10,6**	225 „ „	—	Kein Zerreissen bemerkt; *nach Behauchen* hat man den Eindruck, die Scheibe sei sehr gleichförmig und an sehr vielen Stellen zerrissen.
33	13	16,3	90	0,278	**11,1**	—	—	Wie zu 28.
34	39	17	100	0,385	**13,5**	8 sec. fertig	47 sec. Rand (5 mm breit) zerrissen 57 sec. im Inn.	Wie zu 28.

Lfd. Nr.	Versuchs-Nr.	t° Cels.	r mm	m mgr	d μμ	Zeitangabe über Ausbildung	Zeitangabe über Zerfall	Bemerkungen
35	40	19	94	0,346	**13,7**	20 sec. gewart.	55 sec. Rand u. Inneres zerr.	Wie zu 28.
36	45	17	100	0,391	**13,7**	—	—	An der Schmutzgrenze[1]) der Rand der sich langsam ausbildenden Scheibe deutlich erkennbar; nachher bei äusserst sorgfältigem Zusehen wahrgenommen, dass die Scheibe gleichmässig zerfallen ist; Behauchen bestätigt das.
37	36	17,0	95	0,36	**13,9**	60 sec. gew.	—	Zunächst nichts sichtbar; *behaucht*: der gut ausgebildete Kreis war sicher eine Haut; später dünne Tröpfchen u. Fetzchen.
38	38	17	98,5	0,387	**13,9**	50 sec. zerr.;	Rand zuerst.	Wie zu 28; Zerreissen zuerst in Netzwerk (Fig. § 8 d).
39	49	14	86,5	0,323	**15,08**	r = 0 0s. = 18 2s. = 78 16s. = 86 43s. r = 86,5 81s.	—	Wie zu 28.
40	22	19,2	91	0,320	**15,2**	120 sec. fertig	—	Die farblose Scheibe ist zu dick; netzförmiges Zerreissen, beginnend am Rande, gleichförmig; Kreisform leidlich.

[1]) Die „Schmutzgrenze" kommt daher, dass beim Zurückweichen der Quecksilberoberfläche am Rand der Schale sich Schmutz anhäufen muss; diese Schmutzgrenze ist sicher auch der Grund, warum in vielen Fällen — vergl. 11. und ähnl. — der Rand *ohne Behauchen* erkennbar ist.

Lfd. Nr.	Versuchs-Nr.	t° Cels.	r mm	m mgr	d µµ	Zeitangabe über Ausbildung	Zeitangabe über Zerfall r = 0 0 sec.	Bemerkungen
41	42	19	100	0,45	**15,8**	—	Rand nach 26s. zerrissen Inneres nach 56 s. zerrissen.	Wie zu 28.
42	25	16,3	96	0,43	**16,4**	—	Rand 45s. zerr. Inn. 60s. „	Wie zu 28.
43	46	14	89	0,374	**16,5**	10 sec. fertig	Rand 45s. „ Inn. 50s. „	Wie zu 28.
44	20	19,2	81	0,318	**16,9**	—	Zerfall 50 s.	Wie zu 28.
45	3	18	100	0,49	**17,2**	—	—	Wie zu 28.
46	29	13,5	83,5	0,376	**18,8**	—	Zerfall 60 s.	Wie zu 28.
47	2	18	84	0,39	**19.4**	—	—	Scheibe massives Aussehen; gelungen; zu dick.
48	9	19	85	0,45	**21,8**	—	—	Kreisform nicht ganz gut; Zerfall sehr schön gleichmässig; zuerst Figuren wie bei Lehmann (l. c. § 20) später kleine Kügelchen.
49	47	14	87	0,485	**23,0**	—	Zerfall 15 s.	Farblos, Kreis gut, zu dick.
50	4	?	66	0,29	**24,1**	—	—	Scheibe vorher sicher nicht zerrissen; nach Behauchen gleichförmiges Bild; Zerfall nicht an sehr vielen Stellen, aber gleichmässig; Figuren wie bei 48.
51	44	17	102	0,73	**24,6**	—	Zerfall 30 s.	*Erst* zerreisst der *Rand, gleich darauf das Innere;* farblos; sehr schön kreisförmig; zu dick; sehr schön sichtbar.

Lfd. Nr.	Versuchs-Nr.	t^0 Cels.	r mm	m mgr	d μμ	Zeitangabe über Ausbreitung	Zeitangabe über Zerfall r = 0 0 sec.	Bemerkungen
52	12	18	86	0,53	**25,1**	—	—	Scheibe sehr schön rund; gleichmässig zerrissen; farblos; das Zerreissen trat erst später ein als der Ruhezustaud; beim Zerreissen ist auch keine Verbreiterung eingetreten; Scheibe gelungen; Zerreissungsdicke kleiner (vergl. ursprüngl. Tendenz der Versuche § 17; § 20 b).
53	6	19	90	0,60	**25,9**	—	—	Wie zu 48.
54	1	18	80,5	0,50	**27,1**	—	—	Scheibe massiv; zu dick; kein centrifugales Zerstieben.
55	48	14	85	0,59	**28,5**	r = 0 0 s. = 20 **4** s. = 85 **52** s.	—	Wie zu 49; grössere Tröpfchenreste.
56	7	20	75	0,51	**31,8**	—	—	Kreis gut, Scheibe bräunlich gefärbt; gleichmässig.
57	26	17,1	78	0,564	**32,4**	150 sec. gewartet u. beob.		Scheibe nicht zerrissen; farblos; auch bei Behauchen massiv; schön kreisrund.
58	18	18	83	0,65	**33**	30 sec. fertig	—	Scheibe zu dick, noch bräunlich; kreisrund; *gleichmässig zerfallen.*
59	16	$r_1 = 64$ braunl. 69 farbl. $r_2 = 71$		0,92	$d_1 > 78$ $d_2 < 63$	—	4 min. zerfall	Ausbreitung auf der von einem vorhergehenden — hier nicht mitgeteilten — Versuche her verunreinigten Quecksilberfläche vorgenommen; Zerrissen netzförmig und gleichartig an verschiedenen Stellen; der Ausbreitungskreis ist teilweise bläulich gefärbt bis $r_1 = 64$, von r = 69 bis $r_2 = 71$ farblos.
60	10	18,5	41	0,33	**68,9**	—	—	Scheibe sehr langsam entstanden; am Schlusse noch farbig, bräunlich violett; Kreisform sehr gut.

§ 22b. Tabelle für Olivenöl.

Die Ausbreitungsversuche mit Olivenöl wurden später ausgeführt als jene mit Rüböl; ein wesentlicher Unterschied im Ausbreitungsverlauf zwischen beiden ist nicht bemerkbar gewesen; ich stellte letzteren für Olivenöl zahlenmässig fest, indem ich mit dem Marey'schen Tambour[1]) auf $^1/_4$ bis $^1/_2$ Sekunde genau die Zeit bestimmte, welche der Öltropfen braucht, um zu einem Kreis von 20, 40, 60, 80 . . mm Radius sich auszubilden; ferner breitete ich öfters Olivenöltropfen auf bereits einmal durch einen Ausbreitungsversuch benützer Fläche oder auf bereits mehrmals benützter Fläche aus (vgl. die Nr. 3, 14, 17, 34, 39, 44, 52); es schien mir wichtig[2]) zu sehen, ob hier noch eine Ausbreitung stattfinden könne, und zweitens erhielt ich dabei dickere Häute, deren Zerfall ich genauer sehen wollte; dieser Zerfall[3]) ging stets so vor sich, dass zuerst kleine runde Löchlein entstanden, dann die Zerreissfiguren (l. c. Lehmann) sich ausbildeten und schliesslich diese wieder zu Tröpfchen sich umformten. Beim Zerfall *dünner* Scheiben war das erste, was ich wahrnahm, die Zerreissfiguren, allein ich glaube, dass die von mir beobachteten *dünnen* Scheiben genau so zerfielen wie die dickeren; das erste Stadium des Zerfalls, das Eintreten von winzigen Löchern war nur noch nicht sichtbar.

Die Dichtigkeit des vom Droguisten bezogenen Olivenöls betrug für:

t	μ	t	μ	t	μ
11°	0,9186	16	0,9158	21	0,9129
12	0,9183	17	0,9152	22	0,9126
13	0,9178	18	0,9145	23	0,9121
14	0,9171	19	0,9139	24	0,9114
15	0,9164	20	0,9134	25	0,9107

Die Werte von μ sind bis zur dritten Dezimale in der Rechnung verwendet.

Die Ausbreitungsschale war für alle Versuche dieselbe und hatte 310 mm Durchmesser.

[1]) vergl. § 20e.
[2]) Quincke (l. c.) Pogg. Ann. **139**, pag. 72. 1870.
[3]) Marangoni (l. c.) Pogg. Ann. **143**, pag. 353. 1871.

§ 22. b. Olivenöl.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels	r zur angegebenen Zeit (sec.) Zeitanfang: Moment r = 0							Zeitpunkt d. deutlichen Zerfalles (Zeitanfang r = 0)	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
			r = 20	40	60	80	100	120 mm	schl. r					
1	68	18	—	—	—	—	—	—	—	20 sec. gewartet	145	0,12	1,9*	Mit blossem Auge nichts gesehen; *behaucht:* Eindruck einer fettigen Oeloberfläche, nichts von Zerreissen deutlich wahrnehmbar; *kein Schluss möglich.*
2	104	15	1 s.	2 s.	—	—	—	—	—	10 min. gewartet	135	0,12	2,3*	Mit blossem Auge nichts konstatierbar; an ein paar Stellen *behaucht:* Rand sehr deutlich; *Unterschied* zwischen *Innen-* und *Aussen*gebiet *sehr deutlich*; auch nach öfterem Behauchen an einer kleinen Stelle keine deutlichen Reste; aber das Hauchbild gibt stets deutlichen Unterschied zwischen innen und aussen. Nach 30 min. noch keine deutlichen Zerreissfiguren.
3	122	17,2	—	—	—	—	—	—	—	Nicht verfolgbar	147	0,19	3,0	Auf der *reinen* Quecksilberfläche *tanzt Kampfer;* auf der bedeckten nicht mehr, weder ausserhalb noch innerhalb der Scheibe; an der „Schmutzgrenze" ist der Rand erkenntlich und ohne Behauchen der Durchmesser feststellbar. Nur einige ganz kleine Stellen behaucht: Eindruck einer homogenen, massiven Oelscheibe. Innen- und Aussengebiet scharf verschieden
4	120	16	1 s.	2,5 s.	—	—	—	—	—	10 min. gewartet	122	0,19	5,2*	Nach *Behauchen* einer kleinen Stelle feines Netzwerk sichtbar; nach weiteren 10 min.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	r zur angegebenen Zeit (sec.) Zeitanfang: Moment r = 0							Zeitpunkt d. deutlichen Zerfalles. (Zeitanfang r = 0)	r mm	m mgr	d μμ	Bemerkungen
			r = 20	40	60	80	100	120 mm	schl. r					
														noch immer nichts direkt sichtbar; nach abermaligem Behauchen wieder feines Netzwerk. *Innen-* und *Aussengebiet verschieden.*
5	102	15,5	1 s.	2 s.	r = 30 3 s.	—	—	—	—	—	116	0,26	6,9	Scheibe entstand langsam und gleichmässig; nach 3 min. *Rand* an der „Schmutzgrenze" erkannt; nach weiteren 7 min. beginnt man ganz kleine Fetzchen zu sehen auf der vom Beobachter abgewandten Hälfte der Schale (Einfluss des Atems??).
6	106	15	1 s.	2 s.	—	—	—	—	—	s. *Bemerkungen!*	132	0,37	7,4	Nach 6 min. Rand sichtbar; nach 8 min. *zerreisst* eine Partie (dieselbe wie in 5) Nach 9 min. 6" *Oelfetzchen* deutlich, ganz winzig und flaumig; sie bilden ein ganz dichtes Netz; nach 14 min. grössere *Netzmaschen*; die Maschenfädchen sind farbige *Oelfädchen*. Später einzelne *Pünktchen.*
7	69	18	—	—	—	—	—	—	8 s.	—	100	0.225	7,8*	Nach *Behauchen* zerrissen; es treten *Fleckchen* auf; manche Stellen zerreissen erst nach zweimaligem und öfterem Behauchen in sichtbarer Weise. Scheibe zu dick.
8	100	15	1 s.	2 s.	2,5 s.	4 s.	5,5 s.	—	—	3 min. bemerkbar	137	0,54	10,1	*Rand sichtbar:* Zerreissen sicher erst nach 3 min. bemerkbar; im übrigen wie Nr. 6, abgesehen von den Zeitangaben.
9	94	18	1 s.	2 s.	3,5 s.	5,5 s.	—	—	—	30 sec. bemerkt	114	0,39	10,5	Lange nichts gesehen; äusseres Gebiet schmutzig; nach etwa 30 sec. sieht man, dass die

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	r zur angegebenen **Zeit** (sec.) Zeitanfang: Moment r = 0							Zeitpunkt d. deutlichen Zerfalles. (Zeitanfang r = 0)	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
			r = 20	40	60	80	100	120	schl. r					
														Scheibe zerfallen ist. Bei *Behauchen* entstehen im Innengebiet lauter kleine *Pünktchen*. Wert gut. Scheibe gleichförmig.
10	76	18	—	—	—	—	—	—	16 s.	—	98	0,31	11,3	Rand *ohne Behauchen* erkennbar; nach Behauchen massives Bild; nicht sehr homogen.
11	108	16,4	1 s.	2,5 s.	—	—	—	—	—	—	140	0,66	11,7	Nach 3 min. *Rand gesehen;* nach 5 min. eine Stelle *behaucht:* massive Scheibe, nach 9 min. 20 sec. ganz fein zerissen; sonst wie 6.
12	74	17	—	—	—	—	—	—	10 s.	—	132	0,70	13,8	*Kreis verfolgbar,* bald farblos, nicht zerrissen; Inneres homogen; Scheibe zu dick; centrifugale Beschleunigung kann nicht vorhanden gewesen sein.
13	70	18	—	—	—	—	—	—	ca. 3 s.	—	144	0,85	14,3	Ausbreitung geht rasch vor sich; eine Schicht eilt voraus; 2 min. nach Behauchen zerrissen; zu dick.
14	123	?	1 s.	1,5 s.	2,6 s.	5,4 s.	—	—	—	—	97	0,39	14,4	Auf der Eläche der Scheibe Nr. 3 entstanden; in der Zwischenzeit (Versuchs-Nr. 122. 123) war die Fläche mit Glasdeckel geschützt; *Rand ohne Behauchen nicht ganz deutlich*; nach Behauchen scharf; Scheibe nur *ganz wenig* am Rande *behaucht;* massiv.
15	117	16.8	1 s.	1,7 s.	3,0 s.	r = 90 7,2 4,5 s.	11,7 sec.	—	21.7 sec.	42 sec. bemerkt	113	0,56	15,2	Nach 42 sec. Zerfall in flaumige Fetzchen; 3 min. 52 sec. Netzwerk und noch etwas Flaum.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	r zur angegebenen Zeit (sec.) Zeitanfang: Moment r = 0							Zeitpunkt d. deutlichen Zerfalles (Zeitanfang r = 0)	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
			r = 20	40	60	80	100	120	schl. r					
16	80	17°	—	—	—	—	—	—	14 s.	2 min. bemerkt	128	0,75	15,9	Nach 2 min. ganze Scheibe zerfallen in einzelne, unzählig nahe bei einander liegende Tröpfchen; Rand gut; innen und aussen ganz deutlich verschiedenes Bild.
17	124	17,3	1,5 s.	2,5 s.	–	—	—	—	ca. 15 s.	—	66	0,21	16,9	Auf der Fläche Nr. 14 entstanden; zerfällt bald nach ihrer Entstehung. Zerreissen deutlich in die einzelnen Bilder wie in Nr. 6.
18	105	15	2 s.	—	—	—	—	—	—	früher als 2 min.	45	0,10	17,0	Auf der Fläche Nr. 2 entstanden; Scheibe gut; *Rand scharf:* ganzes Inneres homogen; das Zerreissen scheint mit Auftreten ganz kleiner Löchlein zu beginnen.
19	91	18,6	1 s.	2 s.	2,7 s.	3,7 s.	5,2 s.	10 s.	—	—	134	0.91	17,7	Ganz dünn; *Rand sichtbar*; Kreis gut; nach 20 sec. behaucht: massiv, dann Zerfall wie Nr. 6.
20	96	14,5	0,7 s.	2,2 s.	3,8 s.	6,8 s.	15 s.	—	—	1 bis 1,5 min.	105	0,56	17,7	Scheibe gut; nichts besonderes; Protokoll „kein Gedanke, dass auch nur ein Tröpfchen über den Rand hinausgeschossen wäre.“
21	95	14	1 s.	2,5 s.	3,5 s.	5,5 s.	9,5 s.	—	—	40 bis 50 sec.	111	0,64	18,1	Scheibe gut, gleichförmig, kreisrund scharf begrenzt wie alle.
22	97	15	1 s.	1,7 s.	3 s.	5 s.	—	—	—	ca. 3 min.	107	0,60	18,3	Scheibe gut; Innengebiet äusserst blank, massiv; an einer Stelle *behaucht*: hier zerfallen; später Zerfall auch an nicht behauchten Stellen.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	r zur angegebenen Zeit (sec.) Zeitanfang: Moment r = 0							Zeitpunkt d. deutlichen Zerfalles. (Zeitanfang r = 0)	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
			r = 20	40	60	80	100	120	schl. r					
23	93	18	1 s.	2 s.	3,3 s.	4,8 s.	6,8 s.	—	—	—	128	0,92	19,5	Wie zu Nr. 21
24	88	16,8	1 s.	2 s.	3 s.	4,5 s.	9 s.	24,5 s.	30 s.	—	121	0,85	20,0	Wie zu Nr. 21.
25	77	18	—	—	—	—	—	—	20 s.	—	52,6	0,16	20,1	Auf der Fläche Nr. 10 entstanden; wie zu 17.
26	99	15	1 s.	1,7 s.	3,2 s.	8,2 s.	—	—	—	ca. 2 min.	100	0,58	20,2	Wie zu Nr. 21.
27	111	16	1 s.	2,5 s.	—	—	—	—	—	44 sec. deutl.	145	1,35	22,3	Kreis gut, Zerreissfiguren wie Nr. 6; nichts bemaucht.
28	118	16	1 s.	1,7 s.	2,7 s.	4,0	5,5 s.	7,5 s.	20 s.	44 sec.	129	1,14	23,8	Wie zu Nr. 21. Nach 44 sec. Zerreissen in *Flaumwerk*, 60 sec. *Netzwerk*.
29	90	18	—	2,0 s.	3 s.	4,5 s.	6,5 s.	8 s.	20 s.	—	131	1,34	27,4	Wie zu Nr. 21.
30	113	16	1 s.	1,7 s.	3,2 s.	4,2 s.	5,8 s.	8,0 s. (r = 125/20)	—	33 sec.	136	1,46	27,4	Wie zu Nr. 21; Zerfall: erst *Löcher*, dann *Flaum*, dann *Netzwerk*.
31	115	16,5	1,5 s.	2 s.	3 s.	4,5 s.	6,5 s.	—	—	27 „	115	1,28	33,7	Wie zu Nr 21; etwas bräunlich gefärbt; Zerfall: erst *Löchlein*, dann *Netz*, dann *Punkte*.
32	110	16	0,7 s.	1,4 s.	2,4 s.	3,4 s.	4,4 s.	5,4 s.	r = 140 7 s.	früher als 20 sec	146	2,11	34,4	Scheibe gut entstanden; ziemlich rasch, immer kreisrund, bald farblos; Zerreissen kann etwas früher eingetreten sein, aber nicht viel früher. Zerreissen in Netzwerk, durchaus homogen.
33	71	18	—	—	—	—	—	—	20 s.	—	34	0,12	36,1	Auf der Fläche Nr. 13 entstanden; gut.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	r zur angegebenen Zeit (sec.) Zeitanfang: Moment r = 0							Zeitpunkt d. deutlichen Zerfalles. (Zeitanfang r = 0)	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
			r = 20	40	60	80	100	120	schl. r					
34	125	17,3	1,5 s.	2,5 s.	—	—	—	—	7,5 s.	8,2 sec.	59	0,39	39,0	Auf der Fläche Nr. 17 entstanden; Scheibe noch *bläulich farbig* im reflekt. Licht
35	84	15	1 s.	2 s.	3 s.	3,5 s.	8 s.	—	20 s.	—	108	1,35	40,2	Wie zu Nr. 21; schwach *bräunlich-bläulich.*
36	86	16	—	—	—	—	—	—	15 s.	—	122	1,93	45,1	Wie zu Nr. 21; schwach *bräunlich.*
37	72	17	—	—	—	—	—	—	10 s.	20 sec.	140	2,64	46,8	Wie zu Nr. 21.
38	89	16,8	—	4 s.	6 s.	r= 65 10 s.	—	—	30 s.	—	70	0,69	47,1	Auf der Fläche Nr. 24 entstanden; wie zu Nr. 30.
39	126	17,3	1,5 s.	2,5 s.	7 s.	—	—	—	7 s.	7,2 sec.	60	0,50	48,4	Auf der Fläche Nr. 34 entstanden; wie zu Nr. 30.
40	81	17	—	—	—	—	—	—	9 s.	—	64,5	0,65	54,7	Auf der Fläche Nr. 16 entstanden; man sieht deutlich, wie die Quecksilberoberfläche *zurückweicht*;
41	75	17	—	—	—	—	—	—	20 s.	—	70,0	0,79	56,0	Auf der Fläche Nr. 12 entstanden; zerreisst nicht gleichzeitig in allen Partien.
42	109	16,4	3,5 s.	5 s.	8 s.	—	—	—	8 s.	18,7 sec.	62	0,73	66,0	Auf der Fläche Nr. 11 entstanden; Zerfall: Löcher, Netzwerk.
43	112	16	2,2 s.	3,7 s.	8,5 s.	—	—	—	8,5 s.	11 sec.	60	0,81	78,3	Auf der Fläche Nr. 27 entstanden; es treten während der Ausbreitung — wie immer — erst Newton'sche Farbenringe auf; dann kommt gleichmässige Färbung

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels	r zur angegebenen Zeit (sec.) Zeitanfang: Moment r = 0. r = 20	40	60	80	100	120	schl. r	Zeitpunkt d. deutlichen Zerfalles. (Zeitanfang r = 0)	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
														blau-violett; dann zerreisst die Scheibe, erst *runde Löcher*, dann Netze.
44	127	17,3	1,7 s.	2,7 s.	3,7 s.	—	—	—	6,7 s.	7 sec.	76	1,39	83,6	Auf der Fläche Nr. 39 entstanden; Scheibe gefärbt, bläulich gleichförmig.
45	78	18,0	—	—	—	—	—	—	15	18 sec.	95	1,84	83,9	Auf der Fläche Nr 25 entstanden; Scheibe gefärbt und zwar am Schluss einheitlich.
46	107	15,5	4 s.	11 s.	—	—	—	—	11 s.	15 sec.	42	0,44	86,8	Auf der Fläche Nr 6 entstanden; Blauviolett; erst *runde Löcher* beim Zerfall
47	92	18,5	3,5 s.	7,5 s.	—	—	—	—	7,5 s.	15 sec.	40	0,43	93,7	Auf der Fläche Nr. 19 entstanden; Blauviolett; erst *runde Löcher* beim Zerfall.
48	114	16	3 s.	4,5 s.	10 s.	—	—	—	10 s.	11 sec.	59	1,00	98,0	Auf der Fläche Nr. 30 entstanden; Blauviolett; erst *runde Löcher* beim Zerfall.
49	85	15,5	4 s.	5,5 s.	7 s.	15 s.	—	—	—	—	80	2,05	111	Auf der Fläche Nr. 35 entstanden; Blauviolett; erst *runde Löcher* beim Zerfall.
50	119	16	3 s.	4,5 s.	r = 58. 7,5 s.	—	—	—	10,5 s.	10,5 sec.	61	1,23	115,0	Auf der Fläche Nr. 28 entstanden; *Scheibe entwickelt sich langsam; schiesst dann etwas rascher vor, wird wieder langsam und reisst.* Nach dem Zerreissen noch ein klein wenig Ausdehnung.
51	101	15	10,5 s.	17 s.	r = 50 30 s.	—	—	—	—	—	50	0,88	122	Auf der Fläche Nr. 8 entstanden; nach Zerreissen *zuerst Löcher*, zum Schluss Tröpfchen Blau.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	r zur angegebenen **Zeit** (sec.) Zeitanfang: Moment r = 0							Zeitpunkt d. deutlichen Zerfalles. Zeitanfang r = 0)	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
			r = 20	40	60	80	100	120	schl. r					
52	128	17,3	2,5 s.	4,5 s.	10 s.	—	—	—		17 sec.	67	1,67	129,5	Auf der Fläche Nr. 44 entstanden; bläulich gefärbt.
53	82	17,0	—	—	—	—	—	—	20 s.	—	60	1,36	131	Auf der Fläche Nr. 40 entstanden; zerreisst an einzelnen Stellen
54	116	16,5	3 s.	5 s.	7 s.	—	—	—	9,5 s.	11 sec.	77	2,25	131,3	Auf der Fläche Nr. 31 entstanden; blau.
55	73	17	—	—	—	—	—	—	20 s.	—	61	1,42	132	Auf der Fläche Nr. 37 entstanden; Zerfallmoment nicht bekannt.
56	103	15,5	5 s.	7 s.	—	—	—	—	—	13 sec.	56	1,21	134	Auf der Fläche Nr. 5 entstanden; blau.
57	121	16,0	3 s.	5 s.	7 s.	12 s.	—	—	—	14 sec.	91	3,45	144,8	Auf der Fläche Nr. 4 entstanden; zerreisst erst in *runde Löcher*, dann *Netzwerk*; dehnt sich nach dem Zerreissen noch etwas aus.
58	87	16,0	—	—	—	—	—	—	—	—	25,0	0,27	150	Auf der Fläche Nr. 56 entstanden; Scheibe ganz langsam gewachsen; Kreis gut rund; natürlich ohne Behauchen zerrissen.
59	83	17°	—	—	—	—	—	—	30	—	42	0,89	176	Auf der Fläche Nr 53 entstanden; später gleichmässig *blau-braun* gefärbt; Zerreissen beginnt mit *runden Löchern*.
60	98	14,5	7 s.	—	—	—	—	—	7 s.	7 sec.	22,0	0,28	202	Auf der Fläche Nr. 22 entstanden; blau; einzelne Löcher beim Zereissen.
61	79	18	—	—	—	—	—	—	20	30 sec.	35	0,98	278	Auf der Fläche Nr. 45 entstanden; blau; Kreisform nicht sehr gut; es reissen *einz. runde Löcher* ein, deren Zahl immer grösser wird.

§ 22c. **Tabelle für Glycerinwasser-Lösung.**

Unter Zugrundelegung der Gewichtsvermehrung, welche ein kleiner, ca. 1 mgr schwerer Tropfen reinen Glycerins (Dichte = 1,252 bei 16° C.) in Luft von 20° C. und 40% Feuchtigkeitsgehalt im Laufe eines Tages erfuhr, wurde eine Mischung aus

100 gr genannten Glycerins und
10 gr destillierten Wassers

hergestellt, welche die Eigenschaft besass, dass ein aus ihr entnommener Tropfen für den genannten Luftzustand mehrere Stunden lang sein Gewicht nicht änderte. Die Dichte dieser Lösung betrug

für $t = 16°$ $\mu = 1{,}224$
„ $t = 20°$ $\mu = 1{,}221$.

Mit dieser Glycerinflüssigkeit gelang die Ausbreitung ausserordentlich schwer und nur dann, wenn die Quecksilberfläche so rein war, dass Kampfer auf ihr die allerlebhaftesten Bewegungen zeigte.[1]) Brachte man auf die bereits mit einer Scheibe bedeckte Quecksilberfläche einen zweiten Tropfen, so breitete sich dieser *nicht* mehr aus, sondern nahm nur linsenförmige Gestalt an.

Dünne, aus dieser Glycerinlösung hergestellte *Scheiben* zeigten eine *merkwürdige* Eigenschaft: es treten nämlich innerhalb der scharf begrenzten und massiv zu sein scheinenden Scheiben bei Behauchung ganz kleine *matte Kreischen* von 1 – 2 mm Durchmesser auf, welche mit Löchern, die beim Zerfall einer Scheibe auftreten, sicher nicht zu vergleichen sind und in unserem Falle eine Nebenerscheinung bilden;[2]) diese matten Kreisflächen verleiten zwar dazu, sie mit mechanischen Vorstellungen von der Gruppierung von Molekuln in Lösungen in Zusammenhang zu bringen, ich habe sie aber

[1]) Röntgen (l. c.) Wied. Ann. **46**, pag. 157. 1892.

[2]) Bei Ausbreitung reinen Glycerins konnte ich solche Scheibchen nicht sehen, nur bei Wasserlösungen.

nur insoferne beachtet, als ich ihre An- oder Abwesenheit bei den einzelnen Versuchen notierte.

Ich konnte nicht alle Glycerinausbreitungen in Luft von 20° C. und 40% Feuchtigkeit ausführen und deswegen sind diese Versuche weniger genau als die unter a) und b) aufgeführten.

Im *Winter* wäre leichter ein konstanter Luftzustand herzustellen. Ich suchte durch *rasches* Arbeiten gegen diese *Fehlerquelle* anzukämpfen und zog die Gewichtsänderung des *Tropfens* in Luft, wo nötig, in Rechnung; sie betrug nie mehr als 0,02 mgr während 10 Minuten; wie die Fehlerquelle während der Ausbreitung mitspielt, bleibt eine offene Frage.

Die benützte Glasschale hatte einen Durchmesser von 310 mm, nur zu dem Versuche Nr. 19 wurde die kleinere Schale mit 235 mm Durchmesser verwendet.

Siehe Tabelle § 22c.

§ 22d: Tabelle für verdünnte Schwefelsäure.

Eine weitere chemisch einfache Ausbreitungssubstanz bildete eine Mischung von

100 gr reiner Schwefelsäure (Dichte = 1,837 bei 17° C.) und 42,5 gr destillierten Wassers.

Die Dichte dieser Mischung betrug:

Für $t = 16°$ $1{,}407 = \mu$

„ $t = 20°$ $1{,}403 = \mu$

In die Rechnung wurde $\mu = 1{,}4$ eingeführt.

Ein Tropfen der Mischung zeigte wiederum in Luft von 20° C. und 40% Feuchtigkeit längere Zeit hindurch keine Veränderung. Die Schwefelsäuretropfen sind noch empfindlicher in der Wasseraufnahme oder Wasserabgabe an die Umgebung, und gerade für sie war der Feuchtigkeitsgehalt der Luft sehr oft zu gross. (In der Tabelle ist der Feuchtigkeitsgehalt jeweils angegeben in der Spalte f). Die für d mitgeteilten Zahlen sind also noch etwas ungenauer als die in

Tabelle c) enthaltenen. Die mit Schwefelsäure hergestellten Scheiben hatten ganz zweifellos ein solches Aussehen, dass man auf das Vorhandensein von „Häutchen“ schliessen durfte. Alle Tropfen breiteten sich ziemlich rasch aus und zwar alle bis an den Rand der Schale.

Die Quecksilberfläche musste wieder so rein sein, dass Kampfer lebhaft tanzte, wenn die Ausbreitung gelingen sollte. Auf der bedeckten Fläche tanzte Kampfer nicht mehr. Die Ausbreitung eines zweiten Tropfens, auf bereits bedeckter **unbehauchter** Fläche gelang so wenig, wie bei Glycerin.

Die Ausbreitungsschale hatte stets einen Durchmesser von 310 mm.

Siehe die Tabelle § 22d.

§ 22e: **Mit Seifenlösung** habe ich zwar ein paar Versuche angestellt, allein ich teile sie hier nicht mit, weil die von allen Beobachtern benützte Plateau'sche Liquide glycerique eine viel zu starke Verdunstung zeigt, als dass auf sie die vorliegende Methode ohne besondere Vorsichtsmassregeln in bezug auf Feuchtigkeits- und Temperaturzustand der umgebenden Luft angewandt werden könnte. Die Terquem'sche Lösung war noch weniger verwendbar.

§ 22 c. Glycerin-Wasserlösung.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	f. % Feucht.	r zur angegebenen Zeit. Zeitanfang r = 0 0 sec. r = 20	40	60	80	schl.	Zeitpunkt des Zerfalls	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
1	147	19°	45%	—	—	—	—	—	—	100	0,097	2,5*	Ausbreitung verläuft ziemlich rasch: *nach Behauchen* deutliche Scheibe; scharfer Rand; matte Kreischen vorhanden.
2	149	20°	40%	—	—	—	—	—	—	140	0,275	3,6*	Ausbreitung anfangs nicht sehr schön kreisförmig und 2 sec. lang sichtbar; Schlussbild deutlicher, scharf begrenzter Kreis. An den *behauchten* Stellen im Innern kleine Fleckchen; sicher eine Haut; matte Kreischen vorhanden.
3	142	19°	42%	1,5 s.	3 s.	4,5 s.	—	—	—	145	0,43	5,4*	Scheibe gelungen; Rand äusserst scharf; Scheibe *behaucht*: massiv. Matte Scheibchen vorhanden. Kampfer tanzt auf der reinen Fläche, auch auf der belegten, im Innern nicht viel anders als im Aussengebiet!
4	150	22°	41%	1 s.	2 s.	3 s.	—	—	—	124	0,335	5,7*	Scheibe sehr gut; bei *Behauchen* zieht sich der Rand etwas nach innen. Matte Kreischen vorhanden.
5	151	19°	45%	1 s.	2 s.	—	—	—	—	143	0,48	5,8*	Ausbreitung mässig rasch; zu-

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	f. % Feucht.	r zur angegebenen Zeit: Zeitanfang r = 0	r = 1/20	40	60	80	0 sec. schl.	Zeitpunkt des Zerfalls	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
														erst nicht ganz schön kreisförmig; nach ca. 30 sec. *behaucht*: äusserst *scharfe Grenze*, dann *Zerfall in Pünktchen*. Matte Kreischen vorhanden.
6	145	20°	45%	1 s.	2 s.	—	—	—	—		137	0,46	6,3*	Scheibe gut; ein *Teil* wird *behaucht* und *zerfällt*, ein anderer Teil lässt auch nach 10 min. noch nichts erkennen. Matte Kreischen vorhanden.
7	129	20°	40%	1 s.	2,5 s.	—	—	—	—		130	0,58	9,0*	Wie zu Nr. 1.
8	143	19°	42%	1,2 s.	2,4 s.	—	—	—	—		92	0,39	12,0	Wie zu 3, aber *nicht behaucht*; nach Behauchen matte Scheibchen nicht sehr deutlich.
9	152	19°	44%	1 s.	2 s.	3,5 s.	—	—	—		150	1,28	14,9	Ausbreitung langsam, kreisförmig; erst farbige Ringe, dann farblose Kreise. Die Scheibe geht bis an den Rand des Tellers Massiv. Matte Scheibchen vorhanden.
10	146	18°	45%	1,5 s.	2 s.	—	—	—	—		61	0,24	17	Kreis gut, aber etwas excentrisch auf der Oberfläche gelegen; Rand scharf.
11	138	22°	40%	1,5 s.	3 s.	4 s.	—	—	—	1 min. 17 s.	120	1.23	22,2	Zerreissen in *kleine Löchlein*, welche

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels	f. % Feucht. %	r zur angegebenen Zeit: Zeitanfang r = 0 0 sec. r = 20	40	60	80	schl.	Zeitpunkt des deutlichen Zerfalles	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
													später matte Kreischen werden. Scheibe gelungen.
12	134	20°	40%	—	—	—	—	—	8 min.	133	1,70	25,0	Bis zu ziemlicher Grösse der Scheibe farbige Ringe; Scheibe gut, zu dick. *Matte Kreischen vorhanden*; *Zerf. ohne Behauchen nach 8 min.*
13	157	15,4	48%	1,3 s.	2,3 s.	3,6 s.	—	—	—	120	2,58	46,7	Kreis noch *etwas gefärbt* goldbraun, ganz am Rand weniger, im Innern etwas mehr. *Matte Kreischen* sind *spärlich* vorhanden.
14	132	19	40%	—	—	—	—	2 min.	—	60	0,66	47,9	Ausbreitung ungemein langsam; Scheibe noch gefärbt. *Matte Kreischen* treten wieder auf (bei Behauchen).
15	156	16	42%	—	—	—	—	—	—	blau im Innern braun $r_1 = 40$ farbl. $r_2 = 125$	3,26	$d_1 > 238$ $d_2 < 54,3$	Scheibe ist inwendig blau gefärbt, wird ohne scharfen Uebergang braun, dann mit *scharfem Uebergang* farblos. *Matte Kreischen* vorhanden, aber spärlich; in den verschieden dicken Gebieten gleichmässig oft.

lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	f. % Feucht.	r zur angegebenen Zeit. Zeitanfang r = 0 — 0 sec. r = 20	40	60	80	schl.	Zeitpunkt des Zerfalls	r mm	m mgr	d µµ	Bemerkungen
16	136	21,5	40%	1,5 s.	2,5 s.	—	—	—	—	blau $r_1 = 40$ braun $r_2 = 50$	0,79	$d_2 < 82{,}5$ $d_1 > 123$	Es bildet sich ein blauer innerer Kreis, mit braunem Rand. Nach 30 sec. bekommt der blaue Kreis Löcher. Kreisform gut.
17	139	22	40%	9 s.	--	—	—	—	2 min.	22,0	0,25	136	Scheibe noch blau, nach 2 min. *zerfallen*; in der Mitte ein grösseres mattes Kreischen Entstehung der Scheibe sehr langsam. Rand scharf. Aussengebiet nicht rein genug.
18	154	20	41%	1 s.	2 s.	3 s.	—	—	—	blau $r_1 = 44$ braun $r_2 = 50$	1,45	$d_2 < 150$ $d_1 > 280$	In der Mitte blau gefärbter Kreis, an den sich in continuierlichem, raschem Uebergang ein goldbrauner Rand anschliesst. Zerfall tritt nach längerer Zeit von selbst ein. *Matte Kreischen* fehlen
19	140	20	40%	—	—	—	—	2 s.	—	41	0,79	178	Ausbreitung erfolgt rasch; Scheibe reisst von selbst, Ausbreitung nicht ganz homogen, trotzdem die Quecksilberfläche rein gewesen zu sein scheint.
20	137	20	40%	—	—	—	—	—	—	20,0	0,65	424	Scheibe grün bis violett. *Matte Kreischen* fehlen.

Lfd. Nr.	Vers.-Nr.	t° Cels.	f. % Feucht.	r mm	m mgr	d μμ	Bemerkungen
1	160	14,4	45%	156	0,02	0.2*	Ausbreitung mit blossem Auge nicht verfolgbar, nach 7 min. *behaucht*: Innerhalb des scharfen, zusammenhängenden Randes ist die Scheibe blank und gleichförmig, ganz ähnliches Bild wie bei einer Oelscheibe. Nach öfterem Behauchen Fleckchen im Innengebiet. Der Tropfen hing über Nacht an der Wage.
2	161	17	64%	156	m > 0,25 Δm < 0,02	2,3*	Wie zu Nr. 1. Kampfer tanzt auf der unbedeckten Quecksilberfläche lebhaft, auf der bedeckten nicht mehr. Nach Behauchen zunächst sehr viele nadelstichfeine Löchlein, die ein mattes Bild bei Behauchen geben.
3	162	17	64%	156	m > 0,25 Δm < 0,02	2,3*	Nur am Rand ganz wenig behaucht; Bild, soweit es hierbei konstatierbar ist, wie bei Nr. 2; auf dieser Fläche breitet sich ein weiterer Tropfen nicht mehr aus.
4	165	17	65%	156	m > 0,30 Δm < 0,02	2,9*	Ausbreitung langsam, wie bei Olivenöltropfen; wie zu Nr. 3; auf der Fläche breitet sich ein weiterer Tropfen an *nicht behauchten* Stellen nur mehr ganz *wenig*, an *behauchten* Stellen *mehr* aus.
5	166	17	65%	150	m > 0,49	4,9*	Scheibe gut beim Entstehen verfolgbar bis zu einem Kreisradius von 130 mm (farbloser Kreis); ganze Ausbreitungsdauer sicher 8 sec.: sonst wie zu Nr. 3.
6	159	15,4	48%	156	m > 1,15 Δm < 0,05	11	Bild wie immer nach Behauchen; gute Scheibe; Hauchbild der Scheibe sieht genau so aus wie das eines linsenförmigen Tropfens. Zerfall in Tröpfchen.

§ 23. Resultate.

Die angeführten Versuche berechtigen zu behaupten:

1. **Breitet man** *Rüböl, Olivenöl, verdünnte Schwefelsäure und Glycerin-Wasserlösung* auf **reinem Quecksilber** aus, so tritt **niemals während** der Ausbreitung ein **solcher Zerfall** des Flüssigkeitshäutchens ein, wie er von **Sohncke** *bei Ausbreitung von Rüböl und Olivenöl* auf **reinem Wasser** für eine

Ölschichtdicke von ca. 100 μμ

beobachtet wurde.

2. Es können durch Ausbreitung auf **Quecksilber** aus den genannten Substanzen uniforme zusammenhängende **Häutchen** gebildet werden, deren

Dicke sicher kleiner ist als $5 \cdot 10^{-6}$ mm,

wahrscheinlich sogar

für	Rüböl	noch kleiner ist als 3 μμ
„	Glycerinwasserlösung	„ „ „ 2 μμ
„	verdünnte Schwefelsäure	„ „ „ 1 μμ

3. Die auf Quecksilber erhaltenen Häutchen *zerfallen alle* früher oder später *nach vollendeter Ausbildung* und zwar in ganz *ähnlicher* Weise, gleichviel, ob die Häutchen nur 2 μμ dick sind oder Dickenwerte besitzen, welche zwischen 2 μμ und 200 μμ liegen; nur ist das Zeitintervall verschieden, das zwischen dem Moment der vollendeten Ausbildung und dem des beginnenden Zerfalls liegt.

§ 24. Schlussbemerkung (zur Tabelle § 15).

Unsere vorgefasste Meinung (siehe § 16, 17, 18) hat sich also *nicht* bestätigt. Ich habe vielmehr im Laufe der Untersuchung die Überzeugung gewonnen, dass die Zahlen Sohncke's einerseits und jene von Rayleigh, Oberbeck und Röntgen andererseits beide zu Recht bestehen und nur eine vollständig verschiedene Bedeutung haben, wie ich im folgenden auseinandersetzen will:

a) Die Thatsache, dass *Sohncke*'sche Scheiben sich beim Zerfall in *Tröpfchen* auflösen, welche sich nicht mehr ausbreiten, ist ein Beweis dafür, dass diese Tröpfchen nicht mehr auf *reiner Wasserfläche* fortschiessen, dass somit also die *Sohncke*'schen Scheiben *nicht an reines Wasser* grenzen, sondern an Wasser, welches mit einer Ölschicht oder öligen Wasserschicht bedeckt ist. Diese Oberflächenschicht kann nur entstanden sein, indem von dem Ausbreitungströpfchen in nicht sichtbarer Weise Öl ins Wasser gerät, und zwar muss dieses Öl *bereits früher* an eine bestimmte Stelle der Wasseroberfläche gelangt sein, als der *Rand* der *Sohncke*'schen Scheibe, d. h. es muss eine sehr dünne, unsichtbare Schicht Öl-Wasser der sichtbaren Scheibe vorauseilen [1]); eine solche *vorauseilende Schicht* ist gar nicht so überraschend, wenn man sich den Ausbreitungsvorgang genau überlegt: in dem Moment nämlich, wo ein Öltropfen auf die Wasseroberfläche auftrifft, beginnt die anstossende *reine Wasseroberfläche* sich mit rapider Geschwindigkeit zurückzuziehen und reisst dabei natürlich von dem Öl zunächst die stark am Wasser **adhärierende** Schicht mit sich fort, welche die **„vorauseilende Schicht"** bildet; das über der an Wasser adhärierenden Schicht liegende Öl wird nur durch die geringere **Cohäsionskraft** des Öles veranlasst, der vorauseilenden Schicht zu folgen, und bildet die „**Sohncke**'sche Scheibe"; in dem Öltröpfchen müssen dabei lebhafte Wirbelbewegungen vor sich gehen. Die Zerreissungsdicke der *Sohncke*'schen *Scheibe* entspricht irgend einem — vielleicht ist es gar kein sehr eng bestimmter Wert [2]) — jener Dickenwerte,

[1]) Vergleiche hierzu und für das Folgende Oberbeck (l. c.) Wied. Ann. **49**, S. 371. 1893 und den letzten Absatz von § 6, S. 7.

[2]) Es würde hierfür die grosse Abweichung der Einzelwerte in Sohncke's Versuchen sprechen.

welche analog bei Seifenblasen die unstetige Vermittelung zwischen dem schwarzen Teil und den direkt anstossenden gefärbten Partien (s. ob. S. 13 u. 18) bilden und welche nach A. W. Rücker[1]) wirklich mit der **molekularen Wirkungssphäre der Cohäsionskräfte** in direktem Zusammenhange stehen. Denkt man sich nach Oberbeck (l. c. S. 372) eine Art Gleichgewichtszustand zwischen dünnen — ich will hier sagen „der vorauseilenden" - und dicken Schichten — der Sohncke'schen, so steht man damit in *vollständiger Analogie* mit den *Verhältnissen* bei *Seifenblasen*, für welche von **Reinold** und **Rücker** ein solcher Gleichgewichtszustand bereits experimentell bewiesen ist.[2])

Der Einfluss der *Schalengrösse* auf die Raschheit des Ausbreitungsverlaufes bei Sohncke ist durch die Annahme unserer „vorauseilenden Schicht" ebenfalls sofort erklärlich, indem die Öltropfenmasse von dem Momente an, wo die vorauseilende Schicht den Rand der Schale erreicht hat, bloss noch in der bereits begonnenen Bewegung beharrend, und nicht mehr unter dem Einfluss der Ziehkraft der vorauseilenden Schicht sich weiter verbreitet.

b) Ist die Wasseroberfläche gross genug, so wird der ganze Öltropfen *dazu* verbraucht, eine *„vorauseilende Schicht"* zu bilden; die Ausbreitungsbeschleunigung ist dabei so gross zu denken, dass die *Sohncke*'sche Scheibe gar nicht Zeit hat, sich zu einiger Grösse auszubilden, sondern bereits **in statu nascendi wieder aufgezehrt wird.**

c) **Rayleigh, Oberbeck** und **Röntgen** messen nun in ihren Versuchen die Dicke einer solchen „voraus-

[1]) A. W. Rücker (l. c.) On the Range of Molecular Forces pag. 239. 240 und Tabelle pag. 262: „96—45 pp. range of unstable thickness begins".

[2]) Daselbst: „it is a result of ordinary observation, that in a thinning film there is a range of unstable thikness, which is always missing between the black and coloured parts . ." pag. 239 und weiter oben: „Equilibrium is possible between two parts" . . . nämlich eben zwischen diesen schwarzen und gefärbten Teilen.

eilenden Schicht", so dass der in § 17 gegen dieselben erhobene Einwand nicht aufrecht erhalten werden kann[1]; nur messen sie nicht genau die *Dicke der hier definierten vorauseilenden Schicht* – definiert als Dicke der durch Adhäsion am Wasser haftenden Ölschicht — sondern Dicken von Schichten, welche aus der hier definierten entstanden sind und welche *in dieser oder jener*, bei den einzelnen Autoren verschiedener Weise Oberflächeneigenschaften des Wassers ändern.

d) **Sohncke** misst jene Dicke einer Ölscheibe, für welche Unregelmässigkeiten in den Oberflächen- oder Cohäsionskräften des Öles auftreten[2]; in *Sohncke's* Zahlen ist — nach meiner Ansicht — nicht berücksichtigt, dass zur Bildung der vorauseilenden Schicht eine bestimmte Menge Öl verbraucht ist, so dass also die von ihm bestimmten Zerreissdicken etwas zu gross wären; indes ist diese Menge doch wohl so klein, dass sie gegenüber der grossen Abweichung der einzelnen Werte unter einander gar nicht ins Gewicht fällt.

e) Ob die von Rayleigh und Röntgen gemessenen Ölschichten wirkliche „*Öhäutchen*" bildeten oder bloss die Wasseroberfläche ölig machten, bleibe dahingestellt; *Oberbeck* wendet mit ausgesprochener Absicht den Begriff „Häutchen" *nicht* an; nach meinen Versuchen möchte ich gerne den Namen „Häutchen" für *zulässig* halten, wenn Öl und Wasser so wenig mischbar wären, wie Öl und Quecksilber.

f) Dass bei meinen Ausbreitungsversuchen „*Sohncke*'sche Scheiben" *nicht* auftraten, erkläre ich mir daraus, dass auf Quecksilber der Ausbreitungsvorgang sehr viel ruhiger und langsamer — siehe § 4, S. 3 und

[1] Oberbeck's Versuch der Ölausbreitung auf dem Meere ist hierbei der komplizierteren und nicht genügend bekannten Nebenverhältnisse wegen nicht mitgemeint.

[2] Vergl. die Figur in § 25; hier wäre P der kritische Punkt.

Tabelle § 22b – erfolgt als auf Wasser; die in der Scheibe befindlichen Teilchen geraten deshalb bei der Quecksilberausbreitung nicht in die grosse Unordnung, wie bei der stürmischen Wasserausbreitung, und die Scheibe überlebt daher die Unregelmässigkeitsstelle ähnlich wie *langsam* gebildete Seifenlamellen die schwarzen, scharf geränderten Flecke lange Zeit hindurch aufweisen können, während *rasch gebildete* bereits sehr bald, nachdem sie den „stabilen" nötigen Verdünnungsgrad erreicht haben, zerplatzen.[1])

Auf *Quecksilber* muss man eine *„vorauseilende Schicht"* ebenso annehmen, wie auf Wasser, nur ist das Verhältnis der Geschwindigkeit derselben zu der Raschheit der Bewegung der ihr nachfolgenden Ölschicht wesentlich anders als bei Wasser. Konstatieren habe ich sie nicht können: entweder sie ist so dünn, dass ich sie nicht sehen konnte, oder sie war in meinen Versuchen zum Schlusse mit dickeren Ölschichten überlagert.

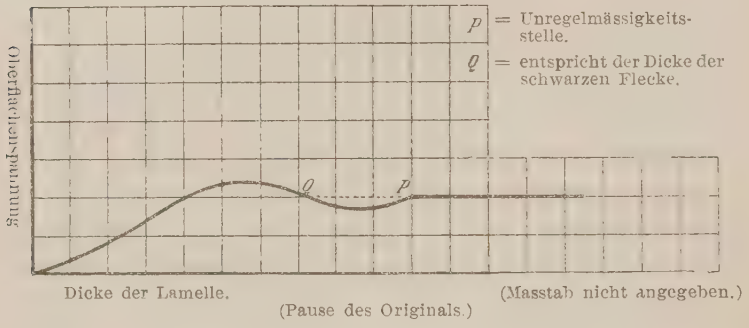
§ 25. **Beabsichtigte weitere Versuche:** Die Frage, *wie* die einzelnen hier besprochenen Dickenwerte von Flüssigkeitshäutchen mit der Molekularwirkungssphäre in Zusammenhang gebracht werden können, soll in einer *folgenden* Untersuchung erörtert werden und zwar auf Grund von Versuchen, welche

1) den zeitlichen Verlauf der Ausbreitung viel genauer, als es für Olivenol geschah, festzustellen erlauben — ich hoffe mit Zuhilfenahme elektrischer Kontaktänderungen an der Quecksilberflache und photographischer Registrierung der hierdurch bewirkten Galvanometernadelschwankungen hiebei zum Ziele zu gelangen — und welche

2) genauer darüber Aufschluss geben, wie verschieden bald *nach* vollendeter Ausbildung verschieden dicke Scheiben zerfallen (vergl. Tabelle § 22b Nr. 14, 17, 34,

[1]) A. W. Reinold und A. W. Rücker, Philos. Transact. Roy. Soc. Lond. **177,2**, pag. 679. 1886.

39, 44, 52): es schien mir, dass ganz dünne und ziemlich dicke Scheiben stabiler sind als solche von einer zwischenliegenden Dicke.[1])



(Pause des Originals.)

Ein sehr interessantes Diagramm über die Änderung der Oberflächenspannung von Seifenlamellen mit der Änderung der *Dicke* derselben, welches A. W. Rücker in der öfters citierten Abhandlung „On the Range of Molecular Forces" gibt, kennzeichnet die Hauptgesichtspunkte, nach welchen hin die geplante Untersuchung durchgeführt werden soll.[2])

---

[1]) A. W. Reinold und A. W. Rücker's Arbeit: „On the relation between the thickness and the surface tension of liquid films" (l. c. Philos. Transact. of the Roy. Soc. of Lond. **177**,2, pag. 627—684. 1886) behandelt eingehend die Grundlage dieses Diagramms.

[2]) Vergleiche Tabelle § 22 b, Seite 1: Versuche mit lauf. Nr. 44 bis 58 und Sohncke's Zahlen (§ 15).

München, physikalisches Institut der technischen Hochschule.

Juni 1896.

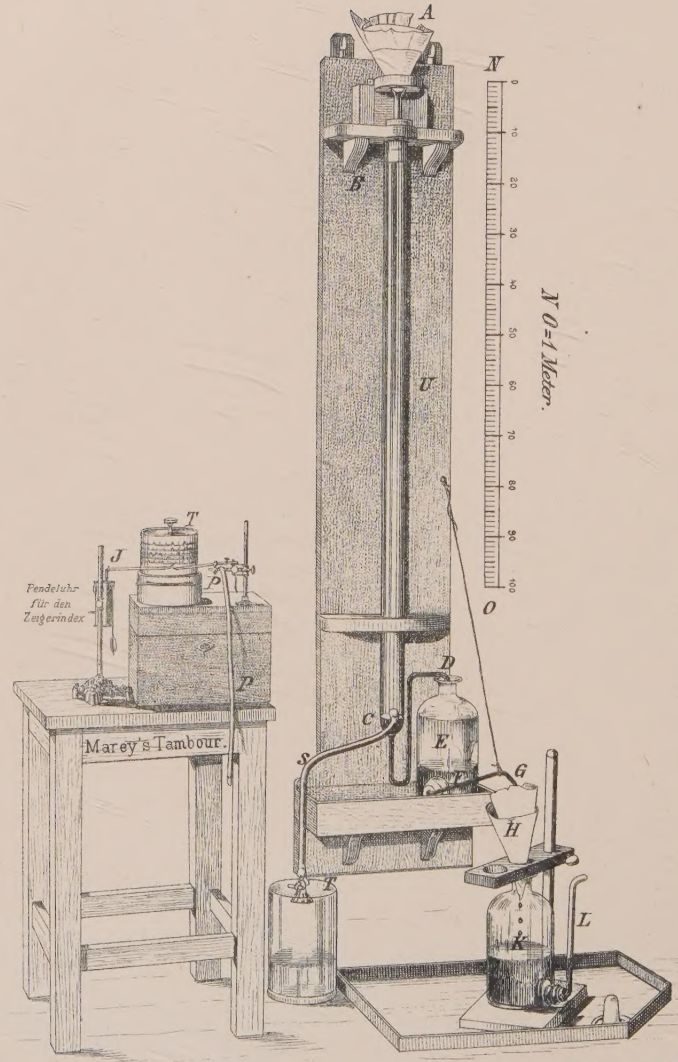

A
N
B
N O=1 Meter.
U
O
T
J
Pendeluhr
für den
Zeigerindex
P
D
C
E
G
H
S
F
K
L
Marey's Tambour.

Fig. zu § 19.